EXPERIMENTE ZUR ERZEUGUNG VON C_2H-RADIKALEN UND ZUR UNTERSUCHUNG IHRES REAKTIONSVERHALTENS

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Wolfgang Lange
aus Geierswalde/Brandenburg

Göttingen 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. H. Gg. Wagner

Korreferent: Prof. Dr. O. Glemser

Tag der mündlichen Prüfung: 1o. Mai 1973

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Dres. h.c. W. Jost, Herrn Prof. Dr. H. Gg. Wagner und Herrn Prof. Dr. K. H. Homann gilt mein Dank für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Herr Dr. C. Zetzsch hat mich stets in kameradschaftlicher Weise unterstützt. Ihm möchte ich dafür danken; ebenso den Herren der Werkstatt unter der Leitung von Herrn Knorr für ihre Hilfsbereitschaft.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0033

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Apparativer Teil	6
	1. Untersuchungsmethode	6
	2. Gasanalyse	7
	3. Meßapparatur	7
	4. Mikrowellenresonator	10
	5. Strömungsreaktor	12
	6. Gasdosierung	13
	7. Eigenschaften und Darstellung von Bromacetylen	14
III.	Untersuchung physikalischer und chemischer Vorgänge in der Mikrowellenentladung	16
	1. Physikalische Vorgänge in der Mikrowellenentladung	16
	2. Temperaturen in der Mikrowellenentladung	22
	3. Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach der Mikrowellenentladung von Bromacetylen	27

Seite

4. Rußbildung nach der Mikrowellenentladung von Kohlenwasserstoffen verschiedener H:C-Verhältnisse 31

5. Konzentrationsprofile einiger Teilchen aus der Mikrowellenentladung in Abhängigkeit vom Druck 35

6. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die in der Mikrowellenentladung erzeugten Radikalkonzentrationen 45

7. Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Abhängigkeit von der Entladungsenergie 46

8. Versuchsbedingungen für die Messung von C_2H-Reaktionen 56

IV. Die Reaktion von H-Atomen mit Bromacetylen 60

1. Erzeugung der H-Atome 60

2. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante 67

3. Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Druck 73

4. Stöchiometrie der Reaktion $H + C_2HBr$ 75

Seite

V. Die Reaktion von O-Atomen mit Bromacetylen 83

1. Erzeugung der O-Atome 83

2. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante 84

3. Stöchiometrie der Reaktion $O + C_2HBr$ 88

VI. Reaktionen der C_2H-Radikale 94

1. Untersuchung der Reaktion von C_2H-Radikalen mit H_2 94

2. Untersuchung der Reaktion von C_2H-Radikalen mit O_2 99

3. Untersuchung der Reaktion von C_2H-Radikalen mit C_2H_2 105

VII. Zusammenfassung 109

VIII. Anhang 111

1. Meßwerte 111

2. Verzeichnis der verwendeten Bildungsenthalpien 119

IX. Literaturverzeichnis 120

I. Einleitung und Problemstellung

Reaktionen von Atomen in der Gasphase wurden in den letzten Jahren sehr eingehend untersucht und haben wesentlich zum grundsätzlichen Verständnis reaktionskinetischer Vorgänge beigetragen. Diese Arbeiten führten dazu, daß über Reaktionen von Atomen mit Molekülen relativ zuverlässige Messungen vorliegen. Über Reaktionen mehratomiger Radikale mit Molekülen gibt es dagegen vergleichsweise wenig Information. Der Grund dafür ist in erster Linie auf den Mangel geeigneter Radikalquellen zurückzuführen.

Prinzipiell können Atome und Radikale mit folgenden vier Methoden erzeugt werden: thermische Anregung, elektrische Entladung, Absorption von sichtbarem und ultraviolettem Licht und chemische Reaktion. Die Methoden eins bis drei beruhen auf homolytischer Bindungsspaltung. Bei diesem Vorgang wird die Bindung symmetrisch gespalten, wobei zwei Teilchen mit Radikaleigenschaft entstehen. Bei den Elementen führt dieser Prozeß immer zur Bildung der Atome; bei drei- und mehratomigen Molekülen müssen dagegen nicht einheitliche Dissoziationsprodukte entstehen. Entscheidend ist hier die Lage der schwächsten Bindung im Molekül.

Danach ergeben sich einige Gesichtspunkte, die zu beachten sind, wenn man aus stabilen Molekülen mit einer der drei genannten Methoden einheitliche Radikale erzeugen will.

1. Das Radikal muß in der Ausgangsverbindung bereits strukturmäßig enthalten sein.
2. Die Ausgangsverbindung soll - insbesondere bei der thermischen Methode - die zu öffnende Bindung als schwächste enthalten.
3. Entstehen bei der Dissoziation zwei unterschiedliche Bruchstücke, so kann man durch geeignete Ausgangsverbindungen dafür sorgen, daß neben dem gewünschten Radikal ein nur wenig reaktives "unerwünschtes" Radikal miterzeugt wird.

Einen wichtigen Punkt in Hinblick auf die Erzeugung einheitlicher Radikale stellt die richtige Dosierung der Energie dar. Wird auf das Molekül mehr Energie übertragen als zur Dissoziation erforderlich ist, so kann die Überschußenergie die Radikale nicht nur zu höheren Schwingungszuständen anregen, sondern auch zur Dissoziation in mehrere Bruchstücke führen.

Während die Bruchstückbildung in der selbständigen Gasentladung zum Teil und in der Photolyse weitgehend verhindert werden kann, indem man bei der zur Stoßionisation erforderlichen Mindestspannung arbeitet bzw. Licht geeigneter Wellenlänge verwendet, führt die thermische Spaltung von Molekülen im allgemeinen zu einer unübersichtlichen Bruchstückbildung, da die Energie hier nicht in definierten Beträgen den Molekülen zugeführt werden kann, sondern ein Teil der Moleküle - entsprechend der Boltzmannverteilung - auch mehr Energie aufnimmt, als zur Dissoziation erforderlich wäre.

Aus diesem Grund erhält man durch thermische Spaltung nur dann einheitliche Radikale, wenn die Enthalpien der restlichen Bindungen im Molekül beträchtlich größer sind als die der zu öffnenden.

Als vierte Methode der Radikalerzeugung wurde die chemische Reaktion genannt. Dabei werden Radikale schnell und quantitativ durch Reaktion von stabilen Molekülen mit reaktionsfähigen Teilchen gebildet. Ein Beispiel hierfür ist die Titrationsreaktion von H-Atomen mit NO_2 zur Darstellung von OH-Radikalen.[1)]

Eine Voraussetzung bei der Anwendung solcher Elemen-

tarreaktionen ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Produkte mit den Reaktanden klein ist gegen die der Titrationsreaktion selbst. Dies kann man oft durch einen Überschuß des stabilen Reaktionspartners erreichen.

Die chemische Methode bietet gegenüber den Darstellungsmöglichkeiten eins bis drei den Vorteil, daß außer den gewünschten Radikalen keine weiteren reaktiven Teilchen erzeugt werden. Ferner läßt sich die Konzentration der auf diesem Wege dargestellten Radikale direkt aus der Abnahme des stabilen Reaktionspartners bestimmen.

Von den vier erwähnten Darstellungsmöglichkeiten für Radikale kann man die chemische Methode jedoch nur in wenigen Fällen anwenden, da aufgrund der geringen Anzahl geeigneter Reaktionen die Methode nur auf wenige Radikale begrenzt ist.
Ebenso ist aus den oben erwähnten Gründen die Thermolyse nur in wenigen Fällen anwendbar.

In Einzelfällen lassen sich die beiden letztgenannten Methoden kombinieren:
So können z.B. F-Atome dargestellt werden, indem man

NF_2-Radikale durch thermische Dissoziation von N_2F_4 erzeugt und diese mit N-Atomen gemäß der Titrationsreaktion: $N + NF_2 \longrightarrow N_2 + 2F$ zu N_2 und F-Atomen umsetzt.[2)]

Da die thermische und chemische Erzeugung von mehratomigen Radikalen auf einige Ausnahmen beschränkt ist, muß man in vielen Fällen auf die Methoden der Photolyse und Gasentladung zurückgreifen.

Die Photolyse hat gegenüber einer Gasentladung den Vorteil, daß bei Einstrahlung geeigneter Wellenlänge Bindungen im Ausgangsmolekül gezielt geöffnet werden können. Dabei lassen sich aus stabilen Verbindungen mehratomige Radikale in übersichtlicher Weise erhalten.

Andererseits liefert dieses Verfahren nur relativ geringe Radikalkonzentrationen und ist kaum anwendbar, wenn kontinuierliche Produktion hoher Radikalmengen erforderlich ist, wie z.B. in Strömungssystemen mit großem Gasdurchsatz.

Im Gegensatz zur Photolyse lassen sich durch eine selbständige Gasentladung zwar hohe Radikalkonzentrationen erzeugen, jedoch erfolgt hier - bedingt durch

den Mechanismus der Stoßionisation - die Bindungsspaltung nicht mehr selektiv.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Abbau von Bromacetylen in einer elektrodenlosen Mikrowellenentladung mit einem Massenspektrometer untersucht. Dabei wurden die Parameter Druck, Entladungsstärke und Strömungsgeschwindigkeit variiert, speziell in Hinblick auf die Frage, ob und unter welchen Bedingungen sich eine ausreichende C_2H-Radikalkonzentration darstellen läßt, die eine Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen dieses Radikals mit stabilen Molekülen erlaubt.

II. Apparativer Teil

II.1. Untersuchungsmethode

Der zu untersuchende Kohlenwasserstoff wird mit Helium als Inertgas im Mischungsverhältnis 1:1000 bis 1:5000 bei einem Gesamtdruck von wenigen mm Hg durch ein Reaktorrohr aus Quarz gepumpt, in dem durch einen $\lambda/4$ Hohlraumresonator die Mikrowellenentladung angeregt wird. Am Ende des Quarzrohres wird ein Teil des Reaktionsgemisches kontinuierlich durch eine kleine Öffnung (0,6 mm) in der Spitze einer kegelförmigen Quarzsonde abgesaugt und in eine Zwischenvakuumkammer (10^{-4} mm Hg) expandiert. Dabei bildet sich hinter der

Sondenöffnung ein Molekularstrahl aus, dessen innerer Teil durch einen kegelförmigen Abschäler ausgeblendet wird und danach in der Hochvakuumkammer zur Analyse in die Ionenquelle eines Massenspektrometers gelangt. Durch die Anwendung kegelförmiger Sonden im Probenentnahmesystem wurden Wandstöße der Teilchen weitgehend vermieden; daher lassen sich hier auch instabile Teilchen nachweisen. Durch die rasche Expansion ist ferner weitere Reaktion unterbrochen.

II. 2. Gasanalyse

Das Reaktionsgemisch wurde mit einem 60^{o} Sektorfeld-Massenspektrometer analysiert. Dabei wurde mit Elektronenenergien von etwa 20 eV gearbeitet, so daß Ionen-Bruchstückbildung beim Ionisierungsvorgang in der Ionenquelle weitgehend vermieden wurde. Bei diesen Bedingungen ließ sich z.B. C_2H_2 noch in einer Konzentration von ca. 1×10^{-13} mol/cm^3 im Reaktorrohr nachweisen.

II. 3. Meßapparatur

Abb. 1 zeigt eine Aufrißzeichnung der Meßapparatur. Das Reaktorrohr führt durch einen Deckel in einen Messingzylinder und endet dicht über der Probenent-

Meßapparatur

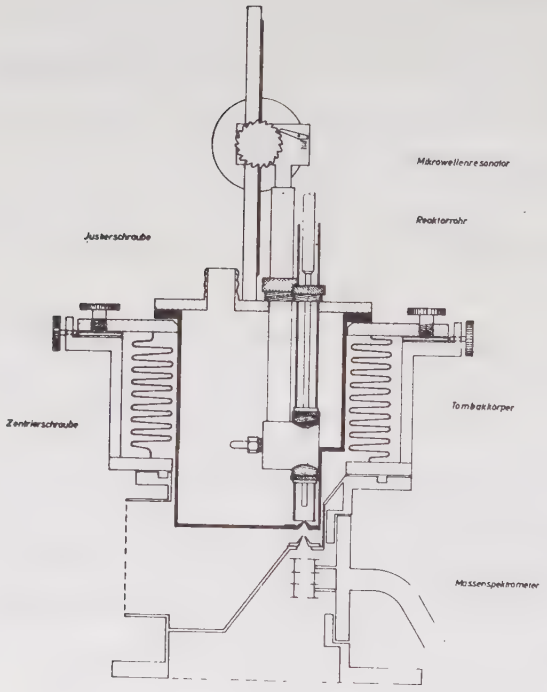

Abb. 1: Meßapparatur

(Erläuterungen siehe Text)

nahmesonde. An dieser Stelle befindet sich - in der Aufrißzeichnung nicht dargestellt - ein Thermoelement, mit dem die Temperatur des Versuchsgases vor der Probenentnahme gemessen werden kann. Der Messingzylinder ist horizontal und vertikal beweglich, da er durch einen Tombakkörper mit dem oben beschriebenen Probeentnahmesystem verbunden ist. In horizontaler Richtung wird der Zylinder mit vier Schrauben so einjustiert, daß der Strahl aus der Quarzsonde direkt auf den darunter liegenden Abschäler trifft. Abweichungen des Probenstrahles von der Symmetrieachse der Sonde lassen sich korrigieren, indem der Zylinder mit Hilfe von drei Justierschrauben um einen entsprechenden Winkel gekantet wird. Schließlich kann der Abstand Quarzsonde - Abschäler durch gleichmäßiges Verstellen aller Justierschrauben variiert werden. Durch diese Justiermöglichkeiten läßt sich das Molekularstrahlsystem so einstellen, daß der Ionenstrom im Massenspektrometer ein Maximum erreicht.

In den Zylinderdeckel wurden außer zwei Absaugstutzen zum Abpumpen des Reaktionsgemisches aus dem Zylinder noch ein Fenster zur Beobachtung der Mikrowellenentladung sowie je eine Durchführung für das Reaktorrohr und den Resonator eingearbeitet. Durch eine eng eingepaßte Teflonbuchse erhielt der Resonator eine stram-

me Führung, so daß paralleler Lauf zwischen Resonator und Reaktorrohr gewährleistet war. Der Resonator kann mit einem an einer feststehenden Zahnstange ablaufenden Zahnrad und einer Sperrklinke kontinuierlich verschoben werden; auf diese Weise läßt sich der Abstand Entladungszone - Probenentnahmesonde variieren.

II. 4. Mikrowellenresonator

Die zur Anregung der Mikrowellenentladung erforderliche Energie wird in einem Magnetron - Mikrowellengenerator der Frequenz 2,45 GHz (Fa. Bosch) erzeugt und mit einem $\lambda/4$ Resonator in die Entladung eingespeist.

Abb. 2 zeigt einen Querschnitt durch den Resonator. Da unter Versuchsbedingungen im Messingzylinder ein Druck von wenigen mm Hg herrscht, mußte dafür gesorgt werden, daß die Entladung nicht bereits in der Resonatorzuleitung brennt und somit die Energie der eigentlichen Entladung verloren geht. Das wurde erreicht, indem der gesamte Innenraum des Resonators gegen den Zylinder isoliert und auf Atmosphärendruck gehalten wurde. Dazu wurde um das Reaktorrohr herum ein zweites Quarzrohr geführt und am Resonator mit zwei O-Ringen abgedichtet. Resonator und Resonatorzuleitung sind mit einem Kühlmantel versehen und werden mit Wasser ge-

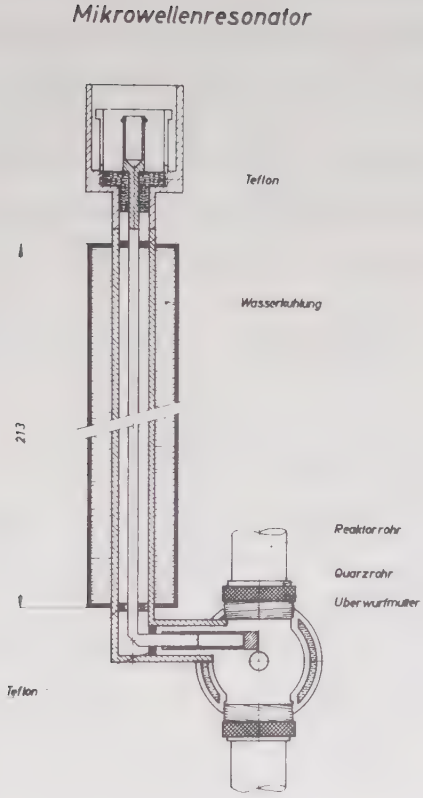

Abb. 2: Mikrowellenresonator im Querschnitt

(Erläuterungen siehe Text)

kühlt, damit eine zu große Wärmebeanspruchung der Dichtungsringe während der Mikrowellenentladung vermieden wird.

II. 5. Strömungsreaktor

Das Reaktorrohr besteht aus Quarz; es hat einen Innendurchmesser von 14,8 bis 15,0 mm und einen Außendurchmesser von 17,3 bis 17,5 mm. Unter Arbeitsbedingungen betrug der Gasdurchsatz ca. 50 cm^3/sec (NTP) bei einem Druck von etwa 2,5 mm Hg, so daß eine Strömungsgeschwindigkeit von 90 m/sec erreicht wurde.

Für die Reynoldsche Zahl Re errechnet man nach der Beziehung

$$Re = \frac{\varrho \cdot r \cdot u}{\eta}$$

mit $\varrho = 5{,}9 \cdot 10^{-7}$ g/cm^3 bei 2,5 mm Hg
$r = 0{,}75$ cm
$u = 9 \cdot 10^3$ cm/sec
$\eta = 1{,}96 \cdot 10^{-4}$ Poise [64)]

$$Re = 20$$

Es liegt demnach laminare Strömung im Reaktorrohr vor.

Im Reaktorrohr befindet sich, durch einen KPG-Schliff konzentrisch geführt und in Längsrichtung verschiebbar, eine Zumischsonde. Sie besteht aus einem dünnen Quarzrohr, in das eine Edelstahlkapillare eingepaßt wurde. Die Edelstahlkapillare schirmt den Gasstrom in der Zumischsonde gegen die

Mikrowellenentladung ab, während das äußere Quarzrohr Rekombination der in der Entladung erzeugten Radikale an der Metalloberfläche verhindern soll. Mit dieser Anordnung konnten den in der Mikrowellenentladung erzeugten Radikalen nach verschiedenen Reaktionszeiten stabile Teilchen zugemischt und so die Reaktionsgeschwindigkeiten der Radikale mit diesen Teilchen bestimmt werden.

II. 6. Gasdosierung

Der Heliumstrom (ca. 50 cm^3/sec unter Normalbedingungen) wurde mit einem geeichten Kapillarströmungsmesser und Feindosierventilen reguliert, während Bromacetylen, von dem nur geringe, konstante Ströme benötigt wurden, über ein speziell für die Dosierung geringer Mengen (10^{-3} - 1 cm^3/sec) konstruiertes System[17] der Meßapparatur zugeführt wurde. Dieses System arbeitet nach folgendem Prinzip: Aus einem Vorratskolben strömt das Gas durch ein Magnetventil in einen Kolben konstanten Druckes, wobei ein an den Kolben angeschlossenes Quecksilber-Kontaktmanometer das Magnetventil steuert. Die Gasentnahme erfolgt aus dem Kolben konstanten Druckes und wird mit einem Nadelventil reguliert. Die jeweils dosierte Gasmenge wird nach der Druckanstiegsmethode bestimmt. Da Licht die Zersetzung von Bromacetylen in der Gasphase beschleunigt, wurde das Dosiersystem einschließlich der Schlauchverbindungen abgedunkelt.

II. 7. Eigenschaften und Darstellung von Bromacetylen

Bromacetylen ist bei Zimmertemperatur gasförmig (Sdp. 4,5°C). Es kann jedoch nicht in Stahlflaschen abgefüllt werden, da es sich in der Gasphase - auch ohne Lichteinwirkung - allmählich zersetzt. Als Zersetzungsprodukte treten dabei hauptsächlich H_2, C_2H_2 und C_4H_2 auf, während sich an den Gefäßwänden ein dunkles, teerförmiges Polymerisat abscheidet. Ferner verpufft Bromacetylen bei Kontakt mit Luft mit fahlblauer Flamme. Zur Aufbewahrung wurde es daher in Kühlfallen einkondensiert und mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Bei dieser Temperatur wurde Bromacetylen unter Lichtabschluß längere Zeit gelagert, ohne daß Zersetzung eintrat.

Die Darstellung erfolgte durch Dehydrohalogenierung von 1,2-Dibromäthylen; dazu wurde in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler 1,2-Dibromäthylen in Heliumatmosphäre mit äthanolischer NaOH-Lösung behandelt.[3] Das dabei in die Gasphase entweichende Bromacetylen trieb ein konstanter He-Strom nacheinander durch eine Waschflasche, einen $CaCl_2/P_2O_5$-Trockenturm und eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff, in der es

dann auskondensiert wurde.

Die Reinigung des Bromacetylens erfolgte durch zweifache Vakuumdestillation in Kühlfallen von -65°C, -120°C und -196°C. Die massenspektrometrische Analyse nach der Destillation ergab als Summe aller Verunreinigungen weniger als 1 %.

III. Untersuchung physikalischer und chemischer Vorgänge in der Mikrowellenentladung

III. 1. Physikalische Vorgänge in der Mikrowellenentladung

Die physikalischen Vorgänge in der Mikrowellenentladung wurden von verschiedenen Autoren beschrieben, z.B.[17,18]. Danach werden freie Elektronen durch das angelegte Mikrowellenfeld beschleunigt, verlieren ihre kinetische Energie jedoch wieder durch unelastische Stöße mit Molekülen, aus denen sie bei ausreichender Energie unter Ionisierung freie Elektronen abspalten.

Andererseits sinkt die Anzahl der freien Elektronen in der Entladung durch verstärkte Diffusion zur Wand, bedingt durch Dichte- und Raumladungsgradienten. Sind die Geschwindigkeiten der Elektronenbildung und des Elektronenverbrauchs in der Entladung gleich, so kann sich eine konstante Elektronenkonzentration einstellen. Unter dieser Bedingung ist die Entladung stabil.

Dabei muß die Feldstärke des angelegten Wechselfeldes so groß sein, daß ein Teil der freien Elektronen in der Zeit zwischen zwei Zusammenstößen auf die zur Stoßionisation erforderliche Mindestenergie beschleunigt wird, ehe Feldumkehr erfolgt.

Entscheidend für eine wirksame Beschleunigung der freien Elektronen in einem Mikrowellenfeld ist das Verhältnis von Stoßzahl der Elektronen mit den Gasmolekülen zur Frequenz des Wechselfeldes.

Die Stoßzahl freier Elektronen mit Helium beträgt $\nu = 2{,}55 \times 10^9 \, p$ [4] wobei p der Druck in Torr ist. Bei 3,6 Torr ist ν etwa 10^{10} sec^{-1}. Diese Zahl gibt die obere Grenze der Frequenz an, bei der unter diesem Druck ein angelegtes Wechselfeld gegebener Feldstärke freie Elektronen noch wirksam beschleunigen kann. Bei allen Frequenzen des angelegten Feldes, die kleiner oder gleich 10^{10} Hertz sind, können daher Elektronen die im Feld während einer Periode aufgenommene Energie durch Stoß auf Gasmoleküle übertragen, ehe die Feldrichtung gewechselt wird.

Bei Erhöhung der Frequenz des Wechselfeldes auf über 10^{10} Hertz wird die Energieübertragung des Feldes auf die Elektronen unwirksam, da diese wegen ihrer Trägheit der schnellen Feldumkehr nicht folgen können und dadurch nicht ganz in Phase mit dem Feld schwingen. Bei weiteren Frequenzerhöhungen erreicht man schließlich einen Zustand, bei dem die Elektronen völlig aus der Phase nur noch im Feld oszillieren, ohne dabei Energie aus dem Feld auf Gasmoleküle zu übertragen.

In dieser Situation können durch Stoßionisation keine Elektronen mehr nachgeliefert werden, so daß die selbständige Entladung erlöscht.

Eine Mikrowellenentladung befindet sich, wie bereits erwähnt wurde, in einem stabilen Zustand, wenn die Geschwindigkeiten der Elektronenerzeugung und des Elektronenverlustes gleich groß sind.

Die aus dem Gleichgewicht resultierende Elektronenkonzentration im Plasma der Mikrowellenentladung ist bei konstantem Druck der eingespeisten Energie direkt proportional und beträgt bei einigen Torr größenordnungsmäßig 10^9 - 10^{10} Elektronen/cm^3. [7]

Die Verteilungsdichte dieser freien Elektronen über die gesamte Entladungszone für ein in einem geraden Rohr strömendes Gas hat Romig [5] untersucht.

Er entwickelte die in Abb. 3 dargestellten Verteilungsfunktionen aus der Kontinuitätsgleichung[6] für Elektronen unter der Annahme, daß freie Elektronen lediglich durch Diffusion aus dem Plasma verlorengehen.

Die gestrichelten Kurven stellen die Elektronendichteverteilung bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten dar:

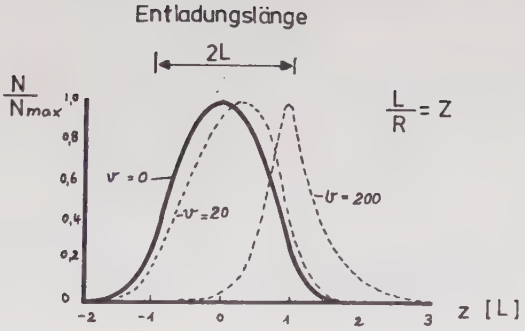

Abb. 3: Axiale Elektronendichteverteilung[5] als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit in einer Helium-Entladung (Radiowellenbereich) bei 1 mm Hg.

v = Strömungsgeschwindigkeit in m/sec

Entladungslänge 2 L : 20 cm

Radius R des Entladungsrohres : 5 cm

Danach wird das Maximum der Elektronendichte zwar in Strömungsrichtung gegen das Ende der Entladungszone hin verschoben, jedoch nicht über dieses hinausverlagert.

Die Mindestenergie der freien Elektronen in einer Mikrowellenentladung muß der Ionisierungsenergie des Gases entsprechen. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Radikalerzeugung bei Feldstärken gearbeitet, bei denen die kinetische Energie der freien Elektronen nur knapp über der Ionisierungsenergie von Helium lag. Bei diesen Feldstärken ist die eingespeiste Mikrowellenenergie gerade noch groß genug, um die Entladung in Gang zu halten.

Nach McCarthy[8)] wird unter diesen Bedingungen ein Maximum der Mikrowellenenergie zur Bildung freier Radikale verwendet, da zur Erzeugung überschüssiger Elektronen, die an der Wand rekombinieren, keine Energie verloren geht.

Während die kinetische Energie der Elektronen in der Entladung durch die zurückgelegte Weglänge zwischen zwei unelastischen Stößen und die dabei durchlaufene Potentialdifferenz direkt gegeben ist, läßt sich nach Brown[9)] die auf die Volumeneinheit eines Gases übertra-

gene Energie $\overline{P}$ aus folgender Beziehung errechnen:

(1) $$\overline{P} = \frac{e^2 \cdot E^2}{2m} \cdot n \cdot \frac{\nu_e}{\nu_e^2 + \omega^2}$$

wobei
- e = Elementarladung
- n = Elektronenkonzentration
- E = max. Feldstärke
- m = Elektronenmasse
- ν_e = Stoßzahl (elastische Stöße)
- ω = Feldfrequenz

Danach ist die Elektronenkonzentration in der Entladung der spezifischen Energie $\overline{P}$ direkt proportional.

Aus den Entladungsbedingungen, unter denen in dieser Arbeit Radikale erzeugt wurden, berechnet man nach Beziehung (1) eine auf das Gasvolumen von 1 cm^3 übertragene spezifische Energie von ca. 1 Watt/cm^3, wenn man folgende Werte einsetzt:

e	$= 1{,}6 \times 10^{-19}$	As
n	$= 10^{10}$	cm^{-3}
E	$= 100$	V/cm
m	$= 10^{-27}$	g
ν_e	$= 2{,}55 \cdot 10^9$ p $= 10^{10}$	sec^{-1}
ω	$= 2{,}45 \cdot 10^9$	sec^{-1}

Diese Energie wird überwiegend zur Erzeugung und Beschleunigung von Elektronen verbraucht und dient nur zu einem Bruchteil (≈ 2 %) der thermischen Anregung von Atomen und Molekülen.

III. 2. Temperaturen in der Mikrowellenentladung

Die unterschiedliche Anregung von Elektronen und Gasmolekülen im Plasma führt zu einem Nichtgleichgewichtszustand, in dem die Gasmoleküle mit 700°K eine relativ geringe Temperatur im Vergleich zur Elektronentemperatur haben, die auf 10000°K[9] geschätzt wird. Das Plasma der Mikrowellenentladung wird daher auch als kaltes Plasma bezeichnet. Die Reaktionen, die darin stattfinden, hängen in erster Linie von der Elektronentemperatur und nicht von der Gastemperatur ab[8].

Die Gastemperatur in einer Mikrowellenentladung ändert sich bei gegebenem Druck sowohl mit der eingespeisten Energie als auch mit der Verweilzeit des Gases in der Entladungszone.

Abb. 4 a zeigt die Temperaturverteilung im Plasma einer Helium-Mikrowellenentladung bei folgenden Bedingungen:

Druck im Entladungsrohr : 2,9 mm Hg

Strömungsgeschwindigkeit von Helium : 7,8 m/sec

Innendurchmesser des Entladungsrohres : 14,8 mm

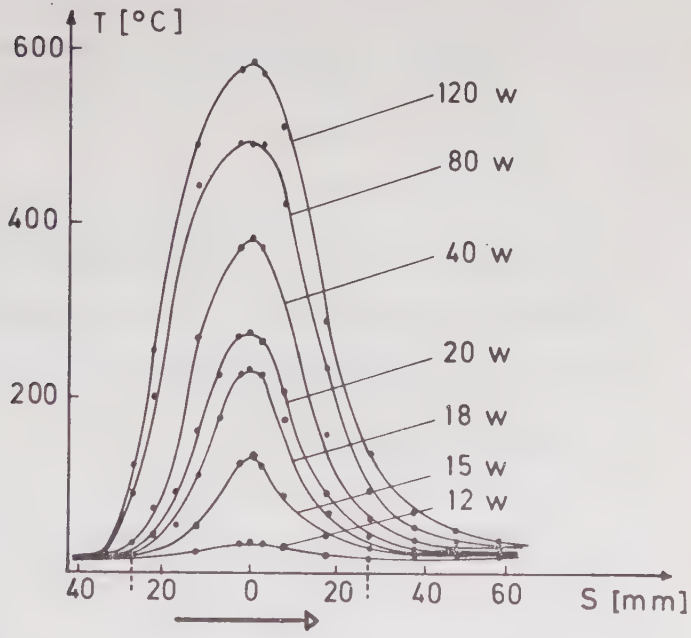

Abb. 4 a: Gastemperaturen in der Mikrowellenentladung von Helium

Parameter: Entladungsstärke

Strömungsgeschwindigkeit: 7,8 m/sec

Die Länge der Entladungszone ist auf der Abszisse wiedergegeben; sie beträgt 5,5 mm. Der Pfeil gibt die Strömungsrichtung des Gases an. Parameter der Darstellung ist die eingegebene Mikrowellenenergie in Watt Ausgangsleistung des Mikrowellengenerators.

Danach steigt die Gastemperatur mit der eingegebenen Entladungsenergie, wobei bei höheren Energien der Temperaturzuwachs geringer wird.

Die Temperaturkurven für die jeweiligen Entladungsenergien zeigen einen angenähert glockenförmigen Verlauf: An den Enden der Entladungszone ist die Gastemperatur relativ gering und erreicht zur Mitte hin ein Maximum, da hier die Feldstärke des angelegten Feldes infolge der Inhomogenität am größten ist.

Das eine schwache Mikrowellenentladung von etwa 15 Watt durchströmende Gas hat, wie aus Abb. 4 a zu entnehmen ist, am Ende der Entladungszone nur noch eine Temperatur von ca. 30°C. Daher kann man mit den in einer milden Entladung erzeugten Radikalen bereits dicht hinter der Entladungszone Reaktionen nahe bei Zimmertemperatur durchführen.

Zur Messung der Geschwindigkeit schneller Radikalreak-

tionen muß man unter Umständen bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten arbeiten, um die chemischen Prozesse räumlich genügend aufzulösen.

Pumpt man z.B. einen Heliumstrom mit ca. 90 m/sec durch eine Mikrowellenentladung, so treten im Heliumplasma längs des Entladungsrohres die in Abb. 4 b wiedergegebenen Gastemperaturen auf.

Im Unterschied zu Abb. 4 a haben diese Temperaturkurven nicht mehr Glockenform. Hier verläßt das Gas die Entladungszone bei schwächster Entladungsenergie noch mit einer Temperatur von 60°C, und erreicht erst einige cm danach wieder Zimmertemperatur.

Da hinter der Entladungszone die Temperatur des Heliumstromes kontinuierlich abfällt, nimmt die Gasdichte entsprechend zu. Vergleicht man daher im Massenspektrum die Signalhöhe eines konstanten Heliumstromes dicht hinter der Entladung mit dem in einiger Entfernung davon aufgenommenen Signal, so findet man eine Differenz, die der Dichtezunahme proportional ist.

Da sich im vorliegenden System bei Geschwindigkeitsmessungen von chemischen Reaktionen die Gesamtänderung des Signals aus einem durch Stoffumsatz und einem durch

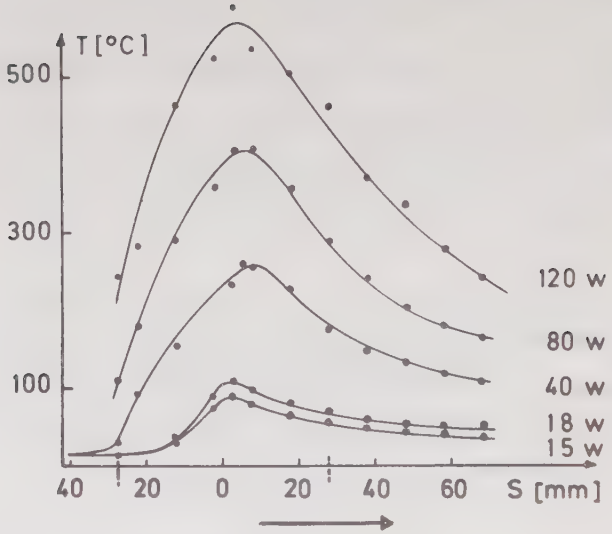

Abb. 4 b: Gastemperaturen in der Mikrowellenentladung von Helium

Parameter: Entladungsstärke

Strömungsgeschwindigkeit: 90 m/sec

Dichteänderung bedingten Anteil zusammensetzt, wurden zur Ermittlung der Konzentrationsänderungen durch chemische Reaktion alle Signalhöhen der Massenspektren auf die Gasdichte am Ende der Entladungszone umgerechnet.

Hierzu diente das Verhältnis von Gastemperatur am Ende der Entladungszone zu Gastemperatur an der Stelle der jeweiligen Probeentnahme sowie der Quotient aus den Signalhöhen der ^{38}Ar-Massenlinien am Ende der Entladungszone und an dem jeweiligen Meßpunkt.

Die in den Abb. 4 a und 4 b dargestellten Temperaturkurven wurden mit einem Thermoelement (Chrom-Nickel, Stärke 0,1 mm) gemessen, das in Strömungsrichtung durch die Entladung geschoben wurde. Eine Verfälschung der Temperaturmessung durch Radikalrekombination an der Lötstelle ist auszuschließen, da lediglich Helium durch die Entladung gegeben wurde. Dennoch liegt die wahre Gastemperatur in der Mitte der Entladungszone vermutlich etwas niedriger als durch die Maxima der Temperaturkurven wiedergegeben wird, da an dieser Stelle die größte Elektronendichte vorliegt und durch die Rekombination von freien Elektronen und Heliumionen

$$He^+ + e^- \xrightarrow{M} He - 25{,}5\ eV$$

zusätzlich Energie auf die Lötstelle des Thermoelementes übertragen werden kann.

III. 3. Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach der Mikrowellenentladung von Bromacetylen

Zur Erstellung einer Übersicht über die bei der Mikro-

wellenentladung von Bromacetylen im Reaktiongemisch auftretenden Radikale und Moleküle wurde C_2HBr in großer Verdünnung mit Helium (1 : 2000) durch eine schwache Entladung gepumpt. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug etwa 90 m/sec bei einem Druck von 2,5 mm Hg im Reaktorrohr. Die Probenentnahme aus dem Reaktionsgemisch für die massenspektrometrische Analyse erfolgte 9 mm hinter der Entladungszone; dieser Entfernung entspricht bei der vorliegenden Strömungsgeschwindigkeit eine Strömungszeit des Reaktionsgemisches von 0,1 msec.

Die unter diesen Versuchsbedingungen im Massenspektrum zusätzlich auftretenden Linien sind in Abb. 5 durch schwarze Säulen dargestellt. Die Höhen der Säulen geben die gemessenen Intensitäten der jeweiligen Massenlinien in willkürlichen Einheiten wieder und sind untereinander vergleichbar.

Analysiert man das Reaktionsgemisch dagegen 110 mm hinter der Entladungszone - entsprechend einer Reaktionszeit von 1 msec - so erhält man im Massenspektrum die in Abb. 5 durch hohe Säulen dargestellten Signale.

Aus dem Verhältnis der nach 0,1 msec und 1 msec Strömungszeit gemessenen Intensitäten kann man entnehmen,

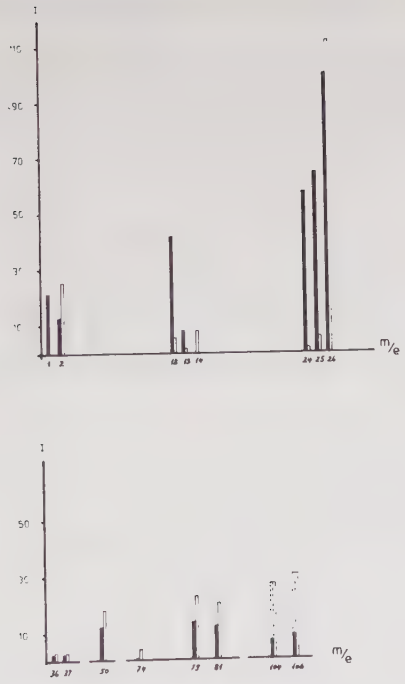

Abb. 5: Massenspektrum des Reaktionsgemisches nach einer Mikrowellenentladung in C_2HBr/He nach 0,1 msec Reaktionsdauer (schwarze Säulen) und 1 msec Reaktionsdauer (helle Säulen).

Versuchsbedingungen siehe Text.

ob ein Teilchen durch Reaktion gebildet oder verbraucht wird.

Danach werden im Reaktionsgemisch hinter einer Mikrowellenentladung von Bromacetylen H_2, C_2H_2, C_4H_2, C_6H_2, ^{79}Br und ^{81}Br gebildet, während die Radikale H, C, CH, C_2 und C_2H verbraucht werden.

Ferner ist mit Zunahme der Reaktionszeit eine Intensitätszunahme auf den Massenlinien 14, 27, 36 und 37 zu beobachten. Diesen Linien sind vermutlich die beim Ionisierungsvorgang entstandenen Bruchstücke eines ein- oder mehrfach bromierten C_3-Kohlenwasserstoffes zuzuordnen. Sein Molekülpeak konnte bei der angewandten Ionisierungsenergie von etwa 20 eV und dem geringen Auflösungsvermögen des Massenspektrometers nicht gefunden werden.

Vergleicht man die Anzahl unterschiedlicher gasförmiger Teilchen im Reaktionsgemisch nach der C_2HBr-Entladung mit der nach einer C_2H_2-Entladung unter ähnlichen Bedingungen[10], so findet man ein Verhältnis von 1 : 2,5.

Die kleinere Anzahl der Produkte nach der Entladung von Bromacetylen ist auf die relativ geringe Reaktivität der Brom-Atome zurückzuführen, die in der gege-

benen Strömungszeit nicht in nennenswertem Maß mit den vorhandenen Radikalen und Molekülen unter Bildung weiterer Produkte reagieren.

III. 4. Rußbildung nach der Mikrowellenentladung von Kohlenwasserstoffen verschiedener H:C-Verhältnisse

Außer der Bildung von gasförmigen Stoffen kann man bei der Mikrowellenentladung von Kohlenwasserstoffen eine mehr oder weniger starke Rußabscheidung an den Wänden des Entladungsrohres beobachten.

Die Angaben über Eigenschaften und Zusammensetzung von Ruß aus elektrischen Entladungen reichen weit zurück: Bereits 1874 fanden de Wilde[11] und P. und A Thenard bei der elektrischen Entladung von C_2H_2 eine unlösliche, amorphe Substanz der Zusammensetzung $(CH)_n$. Neuere Untersuchungen[13] bestätigen, daß das Polymerisat der C_2H_2-Entladung das gleiche C:H-Verhältnis wie Acetylen aufweist.

Bei einer Entladung C_2H_4 (30 MHz, 150 Watt) erhielt McTaggart[13] hingegen eine fahlgelbe, unlösliche Substanz der ungefähren Zusammensetzung $(C_3H_4)_n$, während er bei einer systematischen Untersuchung aller Paraffine von CH_4 - $C_{10}H_{22}$ eine Polymerenzusammensetzung von

H : C = 3 : 2 fand.

Vastola und Wightman[14] gaben für den Anteil von Kohlenstoff und Wasserstoff am Polymerisat aus einer Benzol-Entladung (2450 MHz) ein Verhältnis von 1 : 1 an.

Danach scheint die Rußzusammensetzung mit dem C:H-Verhältnis des entladenen Kohlenwasserstoffs zu variieren.

Inwiefern von der Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs die abgeschiedene Rußmenge abhängt, soll im folgenden untersucht werden. Dazu wurden unter vergleichbaren Bedingungen Kohlenwasserstoffe gleichen C-Atom-Gehalts und unterschiedlicher H:C-Verhältnisse entladen.

Das Ergebnis dieser Experimente ist in Abb. 6 wiedergegeben. Die hohlen Säulen geben die Rußabscheidung in Gewichtsprozenten der durch die Entladung gegebenen Gasmenge wieder. Der Abszisse ist das H:C-Verhältnis der untersuchten Kohlenwasserstoffe zu entnehmen. Danach nimmt die Rußbildung bei gleicher Anzahl der C-Atome im Molekül zu, wenn das H:C-Verhältnis kleiner wird.

Zur Ermittlung der Prozentzahlen wurden jeweils Äthan,

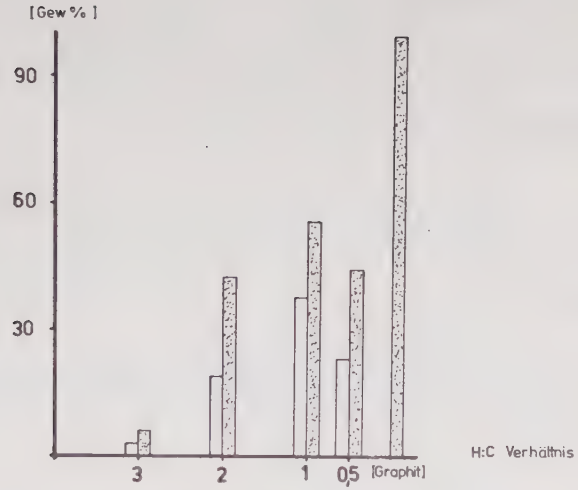

Abb. 6: Rußbildung der C_2-Kohlenwasserstoffe Äthan, Äthylen, Acetylen und Bromacetylen in der Mikrowellenentladung in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis des Moleküls. (Versuchsbedingungen siehe Text)

Äthylen, Acetylen und Bromacetylen bei einem Druck von 3,9 Torr in etwa dreißigfacher Verdünnung mit Helium durch die Mikrowellenentladung gepumpt; dabei betrug die Strömungsgeschwindigkeit 3,1 m/sec. Die Entladungsenergie wurde für diese Experimente auf 40 Watt erhöht, da die Entladung bei kleineren Energien in den eingegebenen hohen Kohlenwasserstoffkonzentrationen erlosch. Nach Durchsatz jeweils gleicher Gasvolumina wurde die Rußmenge durch Auswägen bestimmt.

Da in der Mikrowellenentladung nicht aller eingegebener Kohlenwasserstoff abgebaut wird, kann man die gefundene Rußmenge anstelle auf den eingegebenen Kohlenwasserstoff - wie in Abb. 6 durch hohle Säulen dargestellt - auch auf die umgesetzte Kohlenwasserstoffmenge beziehen.

Für diesen Fall geben die gepunkteten Säulen den Rußanteil an den Reaktionsprodukten wieder. Aus dieser Darstellung ist zu entnehmen, daß bei der Mikrowellenentladung von Bromacetylen die Bildung gasförmiger Produkte mit 52 Gew.% überwiegt, obwohl bei einem H:C-Verhältnis von 0,5 im C_2HBr-Molekül die Rußbildung am stärksten sein sollte, wenn man die wachsende Tendenz zur Bildung von Polymeren mit abnehmendem H:C-Verhältnis berücksichtigt.

Diese Abweichung ist damit zu erklären, daß die relativ schweren Bromatome - ihr Atomgewicht entspricht ca. 75 % des Molekulargewichts von C_2HBr - nur in geringem Maße im Polymerisat eingebaut werden.

Zu welchen Anteilen sich das Polymerisat aus Brom und Kohlenwasserstoffen zusammensetzt, konnte bei diesen Messungen nicht ermittelt werden. Der Bromanteil muß jedoch mindestens 48 % betragen, wenn man annimmt, daß die gefundene Rußmenge den gesamten Kohlenstoff (zusammen 52 % der Rußmenge) des in der Entladung abgebauten Bromacetylens enthält.

III. 5. Konzentrationsprofile einiger Teilchen aus der Mikrowellenentladung in Abhängigkeit vom Druck

Der Einfluß des Druckes auf die Radikalkonzentration hinter der Mikrowellenentladung geht aus den Abb. 7a, b und c hervor, in denen der Abfall der Radikale C, C_2 und C_2H in Abhängigkeit von der Strömungsdauer logarithmisch aufgetragen wurde. Parameter der Darstellung ist der Druck im Entladungsrohr. Der lineare Verlauf der Meßpunkte zeigt, daß der Konzentrationsabfall der genannten Radikale nach einem Zeitgesetz erster Ordnung erfolgt, wobei die Steigungen bei den genannten Radikalen bei 4,1 mmHg vergleichbar sind.

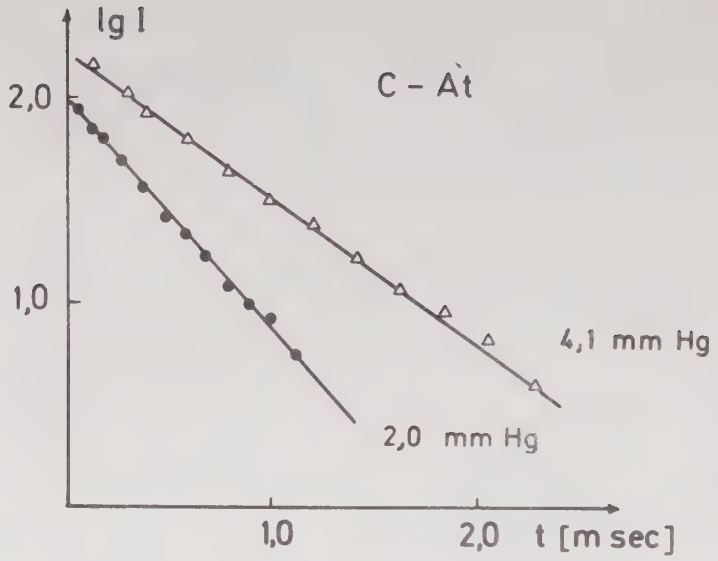
lg I
2,0
1,0
C – At
4,1 mm Hg
2,0 mm Hg
1,0
2,0
t [m sec]

Abb. 7 a

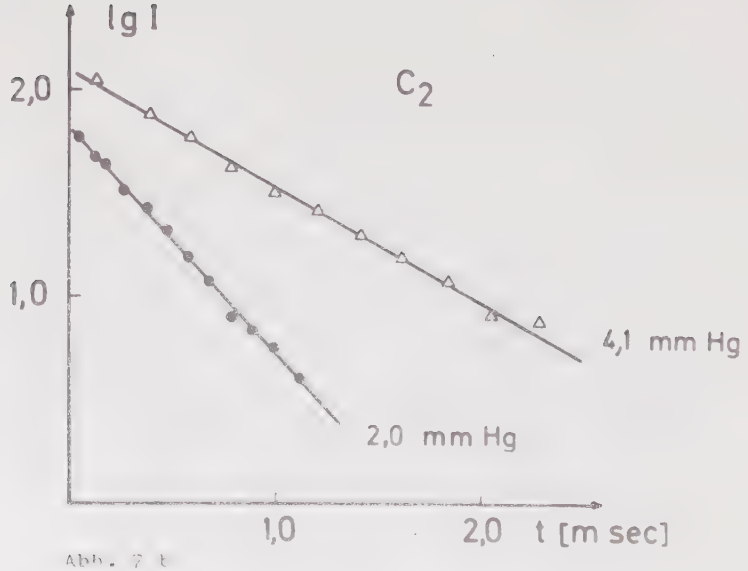
lg I
2,0
1,0
C2
4,1 mm Hg
2,0 mm Hg
1,0
2,0
t [m sec]

Abb. 7 b

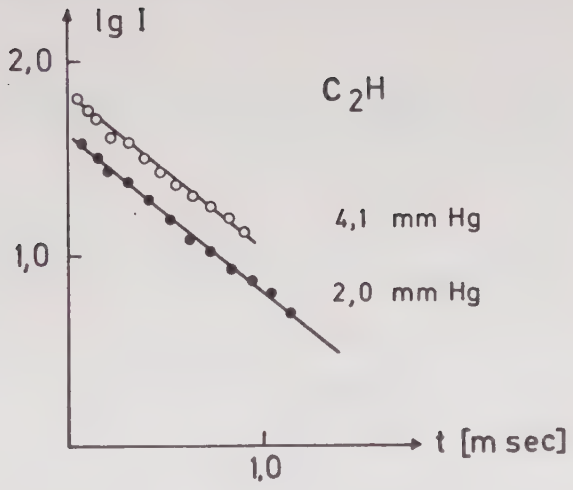

Abb. 7 c: Abnahme der C-, C_2- und C_2H-Konzentrationen nach der Mikrowellenentladung in Abhängigkeit vom Druck

Der gefundene Abfall 1. Ordnung läßt auf zwei Möglichkeiten des Reaktionsablaufs in der Mikrowellenentladung schließen:

Zum einen können die Radikale in homogener Reaktion nach pseudo-1. Ordnung verbraucht werden, da als Re-

aktanden alle stabilen und instabilen Teilchen im Reaktionsgemisch infrage kommen, und ihre Gesamtkonzentration groß gegen die Konzentration des Radikals ist.

Zum anderen kann der gefundene Konzentrationsabfall nach 1. Ordnung mit einem Verbrauch der Teilchen durch Wandreaktion erklärt werden.

Anhaltspunkte zur Klärung der Frage, ob die Radikale in homogener oder heterogener Reaktion verbraucht werden, liefert einerseits der Vergleich der mittleren Diffusionszeit der Radikale zur Wand mit der durch die Meßstrecke vorgegebenen Reaktionszeit; denn die Wandreaktion kann nur dann eine wesentliche Rolle spielen, wenn diese Zeiten vergleichbar sind.

Außerdem sollten sich im Falle heterogener Reaktion die logarithmisch aufgetragenen Konzentrationsprofile der Radikale umgekehrt proportional mit dem Druck im Reaktorrohr ändern, wenn man als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Radikalverbrauchs die Diffusionsgeschwindigkeit zur Gefäßwand betrachtet.

Für die mittlere Zeit der Diffusion von der Achse des Reaktorrohres zur Wand gilt:

$$t = \frac{r^2}{2D}$$

(r = Radius des Reaktorrohres; D = Diffusionskoeffizient).

Der Diffusionskoeffizient $D_{C,He}$ von C-Atomen in Helium ist angenähert

$$D_{C,He} \approx 1/2 \cdot l \cdot u \quad cm^2/sec$$

wobei u die mittlere Teilchengeschwindigkeit und l die mittlere freie Weglänge sind.

Bei 4,1 mm Hg und 294 ^{o}K erhält man für $D_{C,He}$ mit

$$l = 3{,}3 \cdot 10^{-3} \quad cm$$

$$u = 7{,}2 \cdot 10^{4} \quad cm/sec$$

$$D_{C,He} \approx 120 \quad cm^2/sec$$

Die mittlere Diffusionszeit t beträgt somit etwa

$$t \approx 2{,}3 \quad m\,sec$$

Der Konzentrationsabfall der C-Atome wurde bei einem Druck von 4,1 mm Hg und einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 50 m/sec über eine Strecke von 11 cm verfolgt - entsprechend einer Reaktionszeit von 2,2 msec. Der Vergleich dieser Zeit mit der mittleren Diffusionszeit zeigt, daß ein Teil der C-Atome während der Strömung durch die Meßstrecke durch Diffusion zur Wand gelangt.

Der Einfluß des Druckes auf die zeitliche Abnahme der

Radikalkonzentrationen geht aus den Abb. 7 hervor. Danach werden die Geschwindigkeiten des C- und C_2-Verbrauchs annähernd verdoppelt, wenn man den Druck von 4,1 auf 2,0 mm Hg senkt.

Aus der Proportionalität zwischen Konzentrationsabfall und Druck ist ebenfalls zu entnehmen, daß die in der Mikrowellenentladung erzeugten Radikale nicht nur in homogener, sondern auch in heterogener Reaktion verbraucht werden.

Die Geschwindigkeit des C_2H-Verbrauchs dagegen änderte sich mit dem Druck kaum. Es ist möglich, daß in demselben Maße wie der Verbrauch der C_2H-Radikale mit steigendem Druck durch heterogene Reaktion abnimmt, bei Druckerhöhung zusätzlich Radikale in homogener Reaktion verbraucht werden, so daß sich die Gesamtgeschwindigkeit nicht ändert.

Einen Hinweis auf den Anteil der Wandreaktion am Gesamtumsatz erhält man aus der Rußmenge, die bei der Mikrowellenentladung von C_2HBr abgeschieden wird. Wenn man annimmt, daß jedes Teilchen nach einem Wandstoß an der Wand haften bleibt, dann können bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 m/sec maximal ein Drittel aller Teilchen, - einschließlich der stabilen Kohlen-

wasserstoffe, da die frische Rußschicht infolge ihres ungesättigten Charakters reaktiv ist - mit der Wand reagieren.

Der Wert von 33 % stellt die obere Grenze des in Wandreaktion verbrauchten Anteils dar; erhöht man die Strömungsgeschwindigkeit, so wird die für die Meßstrecke benötigte Strömungszeit verkürzt; infolgedessen können innerhalb der Strömungsdauer entsprechend weniger Teilchen die Wand durch Diffusion erreichen.

Eine Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten k_w für die Abnahme von C, C_2 und C_2H bei 2,0 und 4,1 mm Hg zeigt die folgende Tabelle unter der Annahme, daß diese Radikale lediglich durch Wandreaktion verbraucht werden.

Geschwindigkeitskonstanten k_w für die Wandreaktion

	$k_w \times 10^3$ sec^{-1}		
P (mm Hg)	C	C_2	C_2H
2,0	1,14	1,09	0,81
4,1	0,72	0,56	0,80

An stabilen Produkten werden nach der Mikrowellenentladung von Bromacetylen - wie aus dem Massenspektrum in Abb. 5 zu entnehmen ist - hauptsächlich C_2H_2, C_4H_2 und C_6H_2 gebildet.

Abb. 8a und b zeigen die jeweils bei 2,0 und 4,1 mm Hg in Abhängigkeit von der Reaktionszeit gemessenen Konzentrationsprofile dieser Produkte.

Danach erfolgt die C_2H_2-Bildung innerhalb der Entladungszone so schnell, daß die C_2H_2-Konzentration am Beginn der Meßstrecke bereits konstant ist. Die Konzentrationen von C_4H_2 und C_6H_2 hingegen nehmen über die Reaktionsstrecke zu; die Bildungsgeschwindigkeiten sind, wie in Abb. 8 c dargestellt, mit einem Zeitgesetz 1. Ordnung beschreibbar.

Die gefundenen Konzentrationsanstiege 1. Ordnung sind - analog den Konzentrationsabfällen der Radikale - damit erklärbar, daß die Polyacetylene C_4H_2 und C_6H_2 entweder durch Wandreaktion oder in homogener Reaktion bei Reaktandenüberschuß nach pseudo-erster Ordnung entstehen.

Nach diesen Ausführungen wird hinter der Mikrowellenentladung von Bromacetylen unter den beschriebenen Ver-

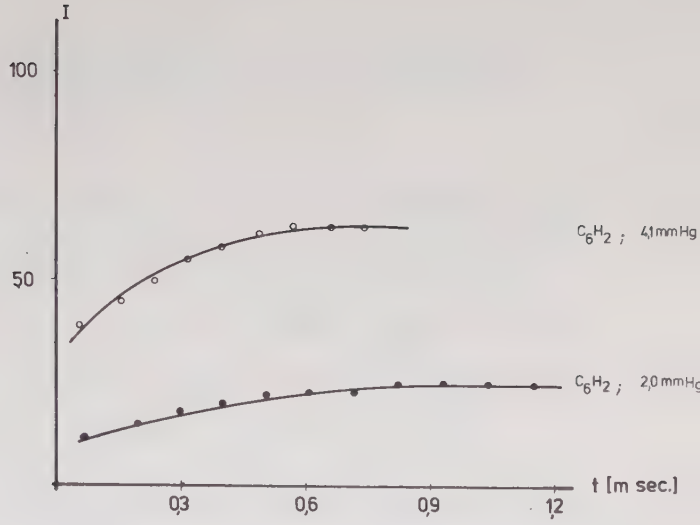

Abb. 8 a

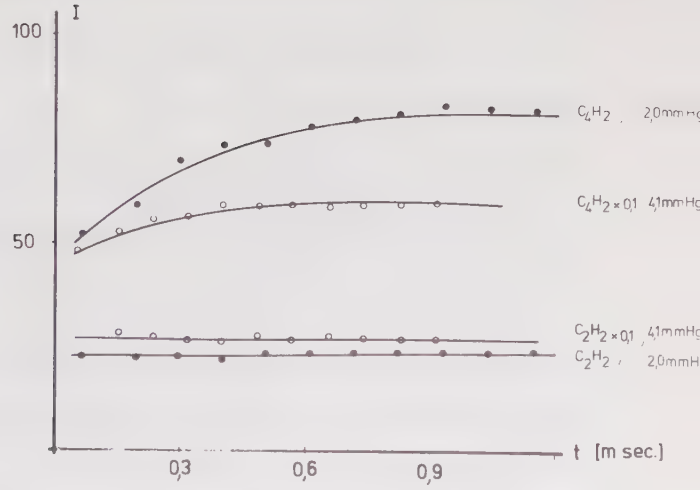

Abb. 8 b: Konzentrationsprofile von C_2H_2, C_4H_2 und C_6H_2 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Parameter: Druck im Entladungsrohr

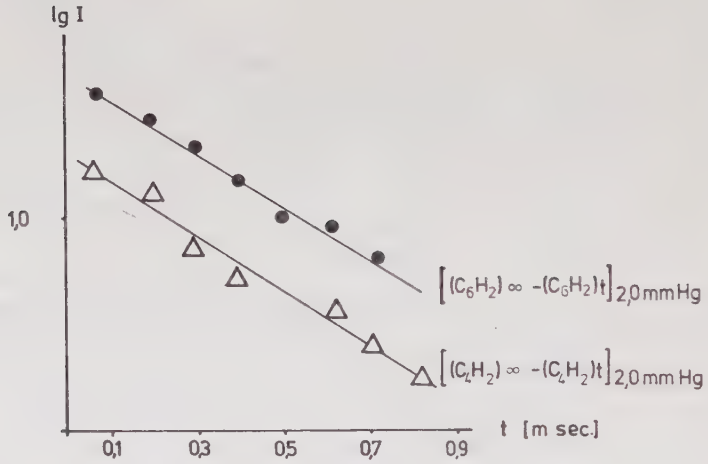

Abb. 8 c: Bildung von Diacetylen und Triacetylen nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung.
Druck im Entladungsrohr: 2,0 mm Hg

suchsbedingungen sowohl der Radikalverbrauch als auch die Produktbildung durch Wandreaktion beeinflußt. Hinweise dafür sind

1. die Proportionalität zwischen Verbrauchsgeschwindigkeit der Radikale und reziprokem Druck
2. die Rußabscheidung aus dem Reaktionsgemisch

3. die Vergleichbarkeit von mittlerer Diffusionszeit und Reaktionsdauer.

Aus den Punkten 2 und 3 ist ferner zu entnehmen, daß bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten mit entsprechend kürzerer Reaktionsdauer der Anteil der Wandreaktion herabgesetzt werden kann und daß über diesen Reaktionskanal maximal 33 % des in die Mikrowellenentladung eingegebenen Bromacetylens verbraucht werden können.

III. 6. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die in der Mikrowellenentladung erzeugten Radikalkonzentrationen

Die Differenz der in Abb. 5 dargestellten Signalhöhen bei 0,1 und 1 msec Reaktionszeit weist darauf hin, daß die Konzentrationen der in der Mikrowellenentladung erzeugten Radikale C, C_2 und C_2H mit Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit schnell abnehmen. Aus diesem Grunde muß man mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten arbeiten, um Radikalreaktionen über die gesamte zur Verfügung stehende Meßstrecke verfolgen zu können. Ferner wird durch schnelles Abpumpen der Teilchen aus der Entladungszone die Wahrscheinlichkeit herabgesetzt, daß bereits erzeugte Radikale durch weitere unelastische Elektronenstöße in Bruchstücke zerfallen.

III. 7. Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Abhängigkeit von der Entladungsenergie

Außer vom Druck und von der Strömungsgeschwindigkeit wird die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches hinter der Mikrowellenentladung von der Entladungsenergie bestimmt.

In den Abb. 9 a, b und c sind die massenspektrometrischen Intensitäten der im Reaktionsgemisch am häufigsten auftretenden Teilchen in Abhängigkeit von der in die Entladung eingespeisten Energie aufgetragen. Die Analyse des Reaktionsgemisches erfolgte bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 90 m/sec direkt am Ende der Entladungszone.

Aus den Abbildungen ist ersichtlich, daß mit wachsender Energie die Intensitäten der mehratomigen Moleküle und Radikale abnehmen, während die der Atome asymptotisch einem Maximum zustreben. Einen davon abweichenden Verlauf erhält man für C_2- und CH-Radikale: Ihre Konzentrationen erreichen bei Entladungsenergien von 20 bis 30 Watt ein Maximum und nehmen danach allmählich ab.

Der Zerfall der Radikale und Moleküle in die Atome mit zunehmender Entladungsenergie ist einerseits auf die

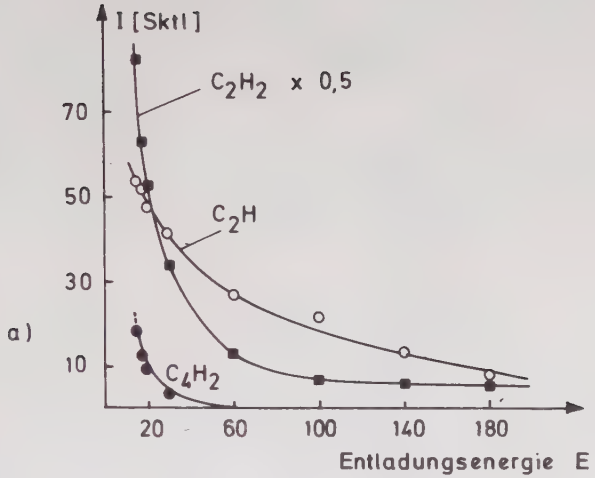
I [Skt l]
C_2H_2 x 0,5
C_2H
C_4H_2
70
50
30
10
a)
20
60
100
140
180
Entladungsenergie E

Abb. 9 a

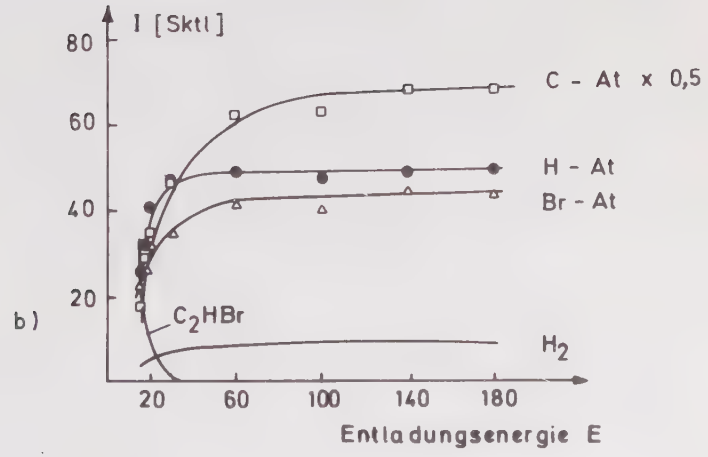
I [Skt l]
80
60
40
20
b)
C - At x 0,5
H - At
Br - At
C_2HBr
H_2
20
60
100
140
180
Entladungsenergie E

Abb. 9 b

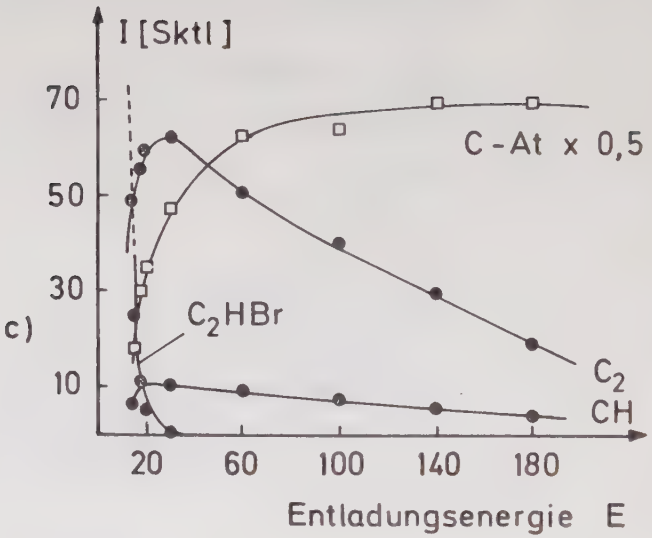

Abb. 9 c: Die Konzentration der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Entladungsstärke; 1 Sktl der E-Skala entspricht 1 Watt Ausgangsleistung des Mikrowellengenerators. Die Peakhöhenskalen von Abb. a, b und C sind untereinander vergleichbar.

höhere kinetische Energie der Elektronen zurückzuführen, die bei größerer Entladungsstärke in einem Stoß soviel Energie auf ein Molekül übertragen können, daß es voll-

ständig dissoziiert. Andererseits ist er mit einer Erhöhung der Anzahl unelastischer Stöße zwischen freien Elektronen und Gasteilchen bei größerer Entladungsenergie zu erklären.

Für die Zunahme der Anzahl unelastischer Stöße mit der Entladungsstärke sind in erster Linie zwei Gründe zu nennen:

1. Die Konzentration der freien Elektronen in der Entladung ist nach Gleichung (1) der aufgespeisten Energie proportional. Mit der bei größerer Entladungsstärke vorliegenden Elektronenkonzentration nimmt die Häufigkeit elastischer und unelastischer Stöße zwischen Gas und freien Elektronen zu.
2. Mit zunehmender Entladungsenergie wächst der Anteil der freien Elektronen, die eine für einen unelastischen Stoß ausreichende kinetische Energie besitzen. Daher nimmt proportional zur Entladungsenergie die Häufigkeit unelastischer Stöße zu.

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach einer schwachen Mikrowellenentladung (ca. 18 Watt) von Bromacetylen wurde bereits in Abschnitt III.3 beschrieben.

Danach werden nur ungefähr 2/3 des eingegebenen Kohlenwasserstoffs abgebaut. Als stabile Produkte entstehen dabei C_2H_2, C_4H_2 und C_6H_2; ihre Konzentration ist umso größer, je schwächer die Entladung brennt. Ein ähnliches Verhalten wie für C_2H_2 und C_4H_2 findet man für C_2H Radikale. Sie liegen - im Gegensatz zu allen anderen Atomen und Radikalen im Reaktionsgemisch - bei kleinster Entladungsstärke in maximaler Konzentration vor.

Die Bildung einer maximalen C_2H-Konzentration bei kleinster Entladungsenergie ist aus zwei Gründen zu erwarten: Zum einen stellt die CBr-Bindung mit etwa 75 kcal/mol[15)] die schwächste Bindung im Molekül dar und wird bie Anregung bevorzugt geöffnet.

Zum anderen wird das Bromatom im C_2HBr-Molekül aufgrund seiner Größe öfter durch die Entladungselektronen getroffen als der Molekülrest, so daß die Spaltung der C-Br-Bindung in der Entladung mit Vorrang erfolgt.

Es liegt nahe, daß die Bildung von Acetylen und Diacetylen über C_2H erfolgt, da sich einerseits die in Abhängigkeit von der Entladungsenergie gemessenen Intensitäten von C_2H, C_2H_2 und C_4H_2 entsprechen und andererseits C_2H das einzige Radikal im Reaktionsgemisch ist,

das neben den nach Gleichung (2) gebildeten H-Atomen bei kleinster Entladungsenergie in ausreichender Konzentration vorliegt, um die gefundenen C_2H_2- und C_4H_2-Mengen zu erzeugen.

Mögliche Reaktionen, die unter diesen Bedingungen zur Acetylenbildung führen, sind:

(2) $C_2H + H_2 \longrightarrow C_2H_2 + H \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -7{,}7$ kcal/mol

(3) $H + HC_2Br \longrightarrow C_2H_2 + Br \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -18{,}2$ kcal/mol

Der zu Reaktion (2) erforderliche Wasserstoff entsteht im Reaktionsgemisch durch H-Atom-Rekombination und ist ferner als Zersetzungsprodukt bei der Aufbewahrung von Bromacetylen in der Gasphase dem Bromacetylenstrom in geringen Mengen beigemischt.

Das nach den Gleichungen (2) und (3) gebildete Acetylen wird vermutlich in weiterer Reaktion mit C_2H-Radikalen nach

(4) $C_2H + C_2H_2 \longrightarrow C_4H_2 + H \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -5{,}0$ kcal/mol

zu Diacetylen umgesetzt.

Die bei kleinen Energien produzierten Mengen an C_4H_2 und C_2H_2 nehmen zu größerer Entladungsstärke hin schnell ab. So fällt die C_2H_2-Menge auf einen ab 100 Watt annähernd konstanten Wert, während Diacetylen bereits ab 60 Watt im Reaktionsgemisch nicht mehr vorhanden ist.

Die starke Abnahme der gemessenen Intensitäten von Acetylen und Diacetylen ist damit zu erklären, daß bei größerer Entladungsstärke weniger C_2H aus C_2HBr gebildet wird und daher entsprechend weniger C_2H_2 und C_4H_2 nach den oben genannten Reaktionsgleichungen entstehen kann. Außerdem werden mit steigender Entladungsenergie die Produkte dieser Reaktionen durch die oben erwähnte Zunahme der unelastischen Stöße teilweise wieder abgebaut.

Die in Abhängigkeit von der Entladungsenergie gemessenen Intensitäten der Atome nehmen im Gegensatz zu denen der C_2H-Radikale mit höheren Entladungsstärken zu.

Aus Abb. 9 b ist zu entnehmen, daß die Bromatom-Konzentration bis zu einer Entladungsenergie von etwa 60 Watt aufgebaut wird. Dabei erfolgt ein schneller Anstieg bis zu 30 Watt, anschließend flacht die Kurve ab und läuft ab 60 Watt annähernd parallel zur Abszisse.

Im Bereich des schnellen Anstiegs bis 30 Watt werden die Bromatome durch Zerfall von Bromacetylen geliefert, wobei die im Vergleich zum Bromacetylen-Verbrauch geringere Bromatom-Bildung darauf hindeutet, daß ein Teil der Bromatome im Reaktionsgemisch umgesetzt wird oder zu Br_2 rekombiniert.

Obwohl nach Abb. 9 b zwischen 30 und 60 Watt Entladungsenergie kein Bromacetylen mehr vorhanden ist, wird in diesem Bereich die Bromatom-Konzentration weiter aufgebaut. Die Quelle dieser Atome sind möglicherweise in der Entladung bromierte Kohlenwasserstoffe, aus denen die Bromatome noch in der Entladungszone wieder abgespalten werden.

Bei größeren Entladungsstärken als 60 Watt sind alle bromhaltigen Verbindungen in ihre Elemente zerlegt; die Bromatom-Konzentration kann daher von 60 Watt an nicht mehr zunehmen.

Abb. 9 b zeigt, daß die als Funktion der Entladungsenergie gemessenen Signalhöhen der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome analog zu denen der Bromatome ansteigen. Danach streben die Intensitäten der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome asymtotisch einem Maximum zu und sind ab 100 Watt Entladungsenergie annähernd konstant.

Wie bereits für Bromatome beschrieben wurde, sind bei diesen Energien alle mehratomigen Kohlenwasserstoffe in der Entladungszone durch Stoß mit freien Elektronen in die Elemente zerfallen.

Einen davon abweichenden Verlauf findet man für die Intensitäten der C_2- und CH-Radikale sowie der H_2-Moleküle. Während die H_2-Signalhöhen mit wachsender Entladungsenergie entsprechend denen der Atome ansteigen, durchlaufen die Intensitäten von C_2 und CH ein Maximum. Die Zunahme der H_2-Konzentration mit höherer Entladungsenergie ist eventuell auf den kleinen Stoßquerschnitt von H_2-Molekülen mit Elektronen zurückzuführen, so daß entsprechend der bei der jeweiligen Entladungsenergie vorliegenden H-Atom-Konzentration H_2-Moleküle gebildet werden können, ohne daß diese durch Elektronenstoß wieder zur Dissoziation gebracht werden.

Die Intensitäten der CH- und C_2-Radikale steigen nach Abb. 9 c mit zunehmender Entladungsenergie zunächst wie die der Atome an.

Zwischen 20 und 30 Watt Entladungsstärke erreichen die Konzentrationen dieser Radikale ein Maximum und fallen dann zu höherer Entladungsenergie hin kontinuierlich ab, wobei auch noch bei der höchsten eingespeisten Energie

die C_2- und CH-Signalhöhen jeweils etwa 1/3 der im Maximum gemessenen Intensitäten betragen.

Die Konzentration der C_2-Radikale durchläuft bei ca. 30 Watt ein Maximum. Bei dieser Entladungsenergie werden genausoviel C_2-Radikale erzeugt wie verbraucht, weil einerseits Dichte und kinetische Energie der freien Elektronen zum Abbau des gesamten eingegebenen Bromacetylens ausreichen um daraus eine maximale C_2-Radikalkonzentration zu erzeugen, andererseits aber durch die Entladungselektronen in gleichem Maße C_2-Radikale in C-Atome gespalten werden.

Bei Entladungsstärken über 30 Watt werden mehr C_2-Radikale verbraucht als durch Dissoziation von Bromacetylen gebildet werden können.

Ebenso erhält man für CH-Radikale bei 20 Watt Entladungsenergie ein Maximum, weil oberhalb dieser Energie die Verbrauchsgeschwindigkeit der CH-Radikale größer ist als die Bildungsgeschwindigkeit, unterhalb 20 Watt hingegen die Bildung der Radikale schneller erfolgt.

Das Maximum der CH-Konzentration ist - verglichen mit dem der C_2-Konzentration - zu kleinerer Entladungsenergie hin verschoben, da der Prozeß

$$C_2HBr + e \longrightarrow CH + CBr + e \qquad \Delta H_{298} = + 216 \text{ kcal/mol}$$

weniger kinetische Energie der Elektronen erfordert als der Prozeß

$$C_2HBr + e \longrightarrow C_2 + H + Br + e \quad \Delta H_{298} = + 230 \text{ kcal/mol}$$

Ein nennenswerter Einfluß unterschiedlicher Inertgase auf die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches konnte nicht festgestellt werden. So änderte sich z.B. die in der Entladung erzeugte C_2H-Radikalkonzentration nur unwesentlich, wenn man Helium durch Argon als Inertgas ersetzt.

Ein solcher Einfluß ist auch nicht zu erwarten, da das chemische Geschehen in der Mikrowellenentladung - wie bereits beschrieben wurde - allein auf die Entladungselektronen zurückzuführen ist.

III. 8. Versuchsbedingungen für die Messung von C_2H-Reaktionen

Die Ausführung der vorausgegangenen Abschnitte dienten neben der Untersuchung der physikalischen und chemischen Vorgänge in der Mikrowellenentladung der Bestimmung optimaler Arbeitsbedingungen für die Erzeugung von C_2H-Radikalen in Konzentrationen, die eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten einiger Reaktionen dieses Radikals ermöglichen.

Nach dem Ergebnis dieser Untersuchungen erhält man mit der in Abschnitt II,3 beschriebenen Versuchsanordnung im Reaktorrohr eine maximale C_2H-Konzentration:

a) wenn durch eine hohe Strömungsgeschwindigkeit (ca. 100 m/sec) dafür gesorgt wird, daß die in der Mikrowellenentladung erzeugten C_2H-Radikale eine nur kurze Verweilzeit in der Entladungszone haben und schnell in die Meßstrecke gelangen;

b) wenn zur Vermeidung von Wandreaktionen der Radikale der Druck im Reaktorrohr so eingestellt wird, daß die mittlere Diffusionszeit zur Wand klein ist im Vergleich zur Verweilzeit der Radikale in der Meßstrecke. (Wegen der begrenzten Pumpkapazität der Diffusionspumpen am Massenspektrometer ließ sich bei diesen Messungen der Druck von der Probenentnahmesonde nur auf maximal 5 Torr einstellen).

c) wenn man bei möglichst schwacher Entladungsenergie arbeitet, so daß außer der in Abb. 9 a dargestellten maximalen C_2H-Radikalkonzentration nur wenige Atome und Radikale erzeugt werden.

Im folgenden sollen Reaktionen der C_2H-Radikale untersucht werden, da einerseits über das chemische Verhalten dieses Radikals so gut wie keine experimentellen Ergebnisse vorliegen und andererseits dieses Radikal in Verbrennungsprozessen, wie z.B. Acetylen-Sauerstoff-Flammen, eine entscheidene Rolle beim Aufbau von Polyacetylenen[16] und Rußteilchen spielt.

In dieser Arbeit wurden daher die Reaktionen der C_2H-Radikale mit C_2H_2, O_2 und H_2 untersucht und deren Geschwindigkeitskonstanten bestimmt.

Zu diesem Zweck wurden die C_2H-Radikale in der beschriebenen Weise erzeugt und mit einem großen Überschuß der aufgezählten Reaktanden umgesetzt.

Die Reaktanden wurden mit der im Abschnitt beschriebenen Sonde den Radikalen hinter der Entladung zugemischt. Dabei zeigten Kontrollmessungen ohne C_2H-Radikale mit dem Massenspektrometer, daß trotz Zumischung in einer Entfernung von 20 mm nach der Entladungszone ein geringer Teil der Reaktanden nach Austritt aus der Sonde in Atome dissoziierte.

Die Bildung dieser Atome ist vermutlich auf die Änderung der Form des elektrischen Wechselfeldes durch die metallische Zumischsonde zurückzuführen, da die Entladung bei der beschriebenen Position der Sonde über das Ende des Resonators hinaus bis zur Sondenspitze reichte.

Im Falle der Reaktion mit dem zur C_2H-Erzeugung in die Entladung gegebenen Bromacetylen täuschen die O- und H-Atome einen C_2H-Verbrauch vor, da die C_2H-Konzentration bei konstanter Entladungsenergie der C_2HBr-Menge proportional ist.

Obwohl der Bruchteil dieser Atome nur einige Promill der eingesetzten Reaktandenmenge betrug, könnten für die Reaktionen von C_2H mit O_2 und H_2 zu hohe Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen werden, wenn die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen der O- und H-Atome mit C_2HBr vergleichbar sind mit den Reaktionsgeschwindigkeiten der C_2H-Radikale im O_2- und H_2-Überschuß.

Ferner ließen sich dann den parallel laufenden Reaktionen die jeweiligen Reaktionsprodukte kaum zuordnen.

Zur Klärung der Frage, in welchem Maße die Atomreak-

tionen die Reaktionen von C_2H mit O_2 und H_2 stören, wurde daher in getrennten Experimenten zunächst die Reaktionen von H- und O-Atomen mit Bromacetylen untersucht.

Zu diesem Zweck diente das in Abb. 10 dargestellte Strömungssystem[2,19,20]*, das zur Produktanalyse an das Probenentnahmesystem des Massenspektrometers angeschlossen wurde.

Zunächst sollen die Meßergebnisse der Reaktion von H-Atomen mit C_2HBr dargestellt werden.

IV. Die Reaktion von H-Atomen mit Bromacetylen

IV. 1. Erzeugung der H-Atome

Als Quelle für H-Atome diente die Reaktion[19,46]

(5) $F + H_2 \longrightarrow HF + H \qquad \triangle H^\circ_{298} = -32 \frac{kcal}{mol}$

in der zum Verbrauch aller F-Atome ein H_2-Überschuß eingesetzt wurde.

---

* Nähere Beschreibung: J. Warnatz, Dissertation Göttingen 1971

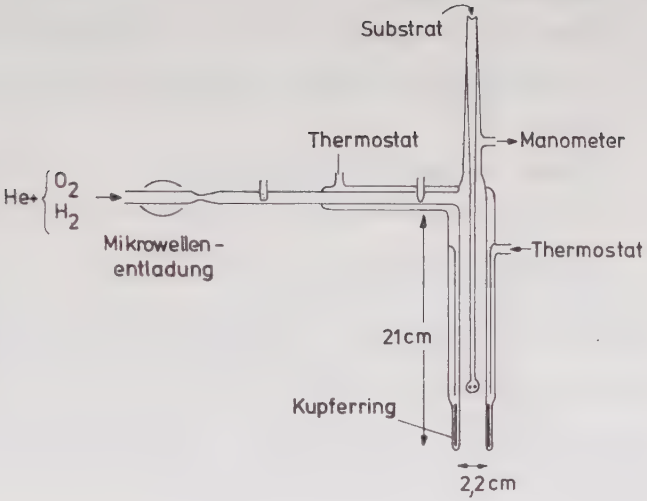

Abb. 10: Quarz-Strömungssystem zur Untersuchung der Reaktionen von Bromacetylen mit O- und H-Atomen. Die Mikrowellenentladung im Seitenarm dient zur Erzeugung der Atome; der C_2HBr-Einlaß erfolgt durch die Zumischsonde (Substrat).

Diese Reaktion eignet sich gut für die H-Atom-Darstellung, da

1. die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion[20,21)]

annähernd der Stoßzahl entspricht und somit die eingesetzten F-Atome schnell und quantitativ umgesetzt werden,

2. die in der Reaktion erzeugte H-Atom-Konzentration direkt aus der verbrauchten F_2-Menge bestimmbar ist,
3. kein schwingungsangeregter Wasserstoff gebildet wird wie z.B. bei der Erzeugung von H-Atomen aus H_2 in der Mikrowellenentladung.

Die F-Atome wurden aus F_2 in der Mikrowellenentladung[22] dargestellt; dabei erfolgte die Dissoziation des Fluors nahezu quantitativ, wenn die dem F_2-Strom beigemischten Spuren von HF und H_2O ausgefroren wurden.

Auf diese Weise ließen sich auch größere Atom-Konzentrationen darstellen, die eine Messung des C_2HBr-Verbrauchs im H-Atom-Überschuß gestatteten.

Die dazu erforderlichen F-Atome störten die Reaktion von H-Atomen mit Bromacetylen nicht. Dies zeigt die Abschätzung der F-Atomkonzentration F_t in Höhe der Zumischsonde (Bromacetyleneinlaß) nach

$$[F]_t = [F]_o \, e^{-kt[H_2]}$$

unter folgenden Reaktionsbedingungen:

Anfangskonzentration der F-Atome: $[F]_o = 3 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^3

Wasserstoffkonzentration : $[H_2] = 3 \cdot 10^{-9}$ mol/cm^3

Reaktionsdauer : $t = 10^{-3}$ sec

Mit $k_{F + H_2}$ 10^{13} cm^3/mol sec[20,21] erhält man für $[F]_t$

$$[F]_t = \frac{[F]_o}{10^{13}}$$

Danach sind die in der Mikrowellenentladung erzeugten F-Atome nach der gegebenen Reaktionsdauer von 1 msec nahezu quantitativ umgesetzt.

Die Erzeugung größerer H-Atom-Konzentrationen im Strömungssystem bei einem Druck von 3 mm Hg erscheint zunächst bedenklich, da die Diffusionsgeschwindigkeit der H-Atome unter diesen Bedingungen beträchtlich ist,und ein Teil von ihnen durch Wandrekombination verloren gehen könnte.

Zur Überprüfung dieses Anteils wurde einem in der Mikrowellenentladung erzeugten F-Atom-Überschuß ein konstanter H_2-Strom durch die Sonde zugemischt, wobei gemäß Gleichung (5) aus der eingesetzten H_2-Menge H-Atome und HF in gleichen Konzentrationen gebildet werden. Entsteht innerhalb der Reaktionsstrecke H_2 durch H-Atom-Rekombi-

nation, so wird mit den im Überschuß vorliegenden F-Atomen zusätzlich HF gebildet. Die Zunahme der HF-Konzentration ist somit ein Maß für die H_2-Rekombination.

Auf diese Weise konnte man zeigen (Abb. 11), daß nur

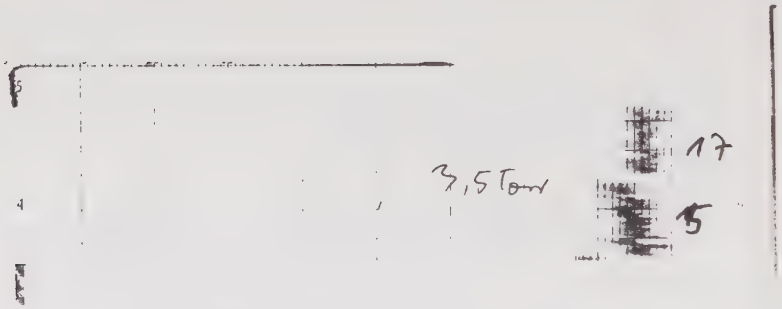

Abb. 11: Ausschnitt aus dem Originalmeßstreifen zur Überprüfung der H-Atomrekombination. Dargestellt sind die Höhen der Massenlinien bei m/e = 20 (Fluorwasserstoff) nach einer Reaktionsdauer von 14 msec (entsprechend einer Reaktionsstrecke von 17 cm bei $v \approx 12$ m/sec) und 4 msec (entsprechend 5 cm Reaktionsstrecke). Die geringe Zunahme des HF-Signals mit der Reaktionsdauer zeigt, daß nur ein unwesentlicher Teil der im System erzeugten H-Atome zu H_2 rekombiniert.
Versuchsbedingungen: P = 3,5 mm Hg
H = $5 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^3

ein unwesentlicher Teil der H-Atome durch Rekombination verloren ging.

Bei einer Verweilzeit von ca. 12 msec in der Reaktionsstrecke und einer mittleren Diffusionszeit t von der Achse des Strömungssystems zur Gefäßwand von

$$t = \frac{r^2}{2D}$$

$$t = 1 \text{ msec}$$

($r = 1{,}1$ cm $\quad D_{H,He} = 580 \text{ cm}^2/\text{sec}$ [23] bei 3,5 Torr)

für H-Atome ist die geringe Rekombinationsgeschwindigkeit auf eine wirksame Desaktivierung der Reaktorwand zurückzuführen. Sie wurde durch 1- bis 2-stündiges Spülen des Strömungssystems mit F-Atomen erreicht.

Aus dem Anstieg der HF-Konzentration mit der Reaktionsdauer (Abb. 11), der ein direktes Maß für die H-Atomrekombination darstellt, errechnet man für den Bruchteil [24] der Wandstöße, die zur Rekombination führen, einen Wert von

$$\gamma \approx 3 \cdot 10^{-5}$$

Dieser Wert ist vergleichbar mit dem der H-Atomrekombination an Pyrexglas mit befeuchteter oder mit $K_2B_4O_7$

behandelter Oberfläche. Für die Abnahme der H-Atome im Strömungssystem erhält man mit $\gamma = 3 \cdot 10^{-5}$ eine scheinbare Geschwindigkeitskonstante k_s [25] erster Ordnung von

$$k_s = \frac{\gamma \cdot \bar{c}}{2r}$$

$$= 3{,}4 \text{ sec}^{-1}$$

(mittlere Geschwindigkeit für H-Atome: $\bar{c} = 2{,}5 \cdot 10^5$ cm/sec
Radius des Strömungssystems : $r = 1{,}1$ cm)

Die Halbwertszeit τ des H-Atomverbrauchs durch Wandrekombination beträgt somit:

$$\tau = \frac{0{,}693}{k_s}$$

$$\tau \approx 200 \text{ msec}$$

Die homogene Rekombination der H-Atome nach

$$H + H + He \longrightarrow H_2 + He$$

ist unter Reaktionsbedingungen mit

$$k = 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^6/\text{mol}^2\text{sec} \qquad 26\text{-}29)$$

vernachlässigbar.

IV. 2. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

$$(3) \quad H + C_2HBr \longrightarrow C_2H_2 + Br \qquad \triangle H^{\circ}_{298} = -18{,}2 \frac{kcal}{mol}$$

wurde zunächst die zeitliche Änderung der Bromacetylenkonzentration im H-Atom-Überschuß bei Zimmertemperatur und Drucken von etwa 3 mm Hg verfolgt. Ein charakteristisches Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 12 (S. 68) wiedergegeben. Der lineare Abfall der C_2HBr-Konzentration bei logarithmischer Auftragung deutet darauf hin, daß die C_2HBr-Konzentration nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung in Bromacetylen abnimmt.

Ferner wurde die zeitliche Änderung der C_2HBr-Konzentration bei unterschiedlichem H-Atom-Überschuß verfolgt. Das Resultat dieser Messungen*) ist in Abb. 13 (S. 69) wiedergegeben.

Es zeigt, daß die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} proportional zur H-Atom-Konzentration sind:

$$k_{exp} = k \left[H\right]$$

---

* Meßwerte siehe Anhang D

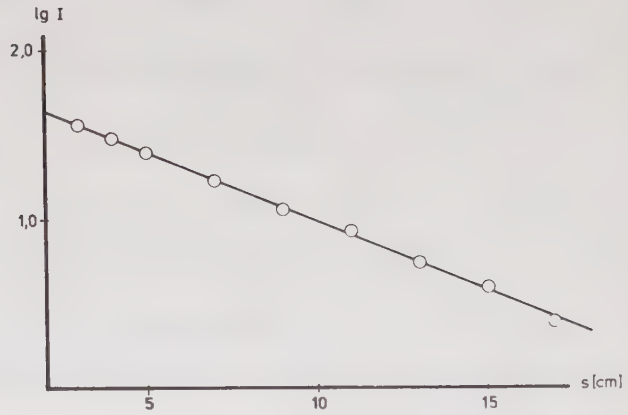

Abb. 12: C_2HBr-Abfall nach 1. Ordnung in der Reaktion von H-Atomen mit C_2HBr bei etwa 30-fachem H-Atom-Überschuß.

Versuchsbedingungen: $P = 2{,}9$ mm Hg
$T = 296\ ^{\circ}K$
$v = 10{,}7$ m/sec
$\left[C_2HBr\right]_o = 2 \cdot 10^{-11}$ mol/cm^3

Die zeitliche Abnahme des Bromacetylen kann somit durch das Geschwindigkeitsgesetz

$$-\frac{d\left[C_2HBr\right]}{dt} = k\left[H\right]\left[C_2HBr\right]$$

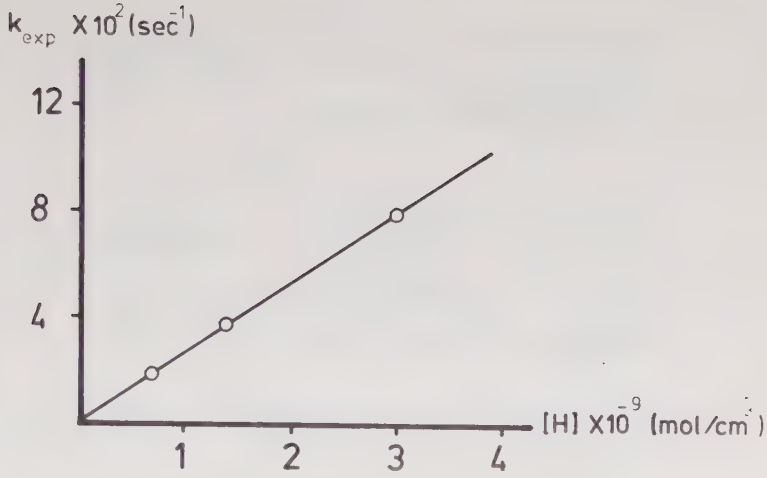

Abb. 13: Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} 1.Ordnung von der eingesetzten H-Atom-Konzentration in der Reaktion von H-Atomen mit C_2HBr

Versuchsbedingungen: P = 2,9 mm Hg
T = 296 °K
v = 10,7 m/sec

beschrieben werden.

Die Geschwindigkeitskonstante k dieses Ausdrucks wurde im Temperaturbereich von 252 - 345 °K in etwa 30-fachem H-Atom-Überschuß bestimmt.*

Das Ergebnis der Geschwindigkeitsmessungen ist in Abb. 14 in Arrheniusdarstellung wiedergegeben. Danach erhält man folgenden Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten:

$$k = 1{,}5 \cdot 10^{13} \exp(-2300 \pm 400 \text{ cal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3/\text{mol sec}$$

Die in Abb. 14 eingezeichneten Fehlergrenzen stellen die Summe der Einzelfehler der jeweiligen Messung dar. Dabei wurden die unter Abschnitt VIII im Anhang erläuterten Größen P_o, P, T_o, T, D und Z berücksichtigt.

Zu Fehlern bei der Geschwindigkeitsmessung können Folgereaktionen der nach (3) gebildeten Reaktionsprodukte C_2H_2 und Br nur dann führen, wenn darin zusätzlich C_2HBr gebildet oder verbraucht wird. Eine Rückbildung von C_2HBr aus C_2H_2 und Br-Atomen durch eine Reaktions-

---

* Meßwerte siehe Anhang A

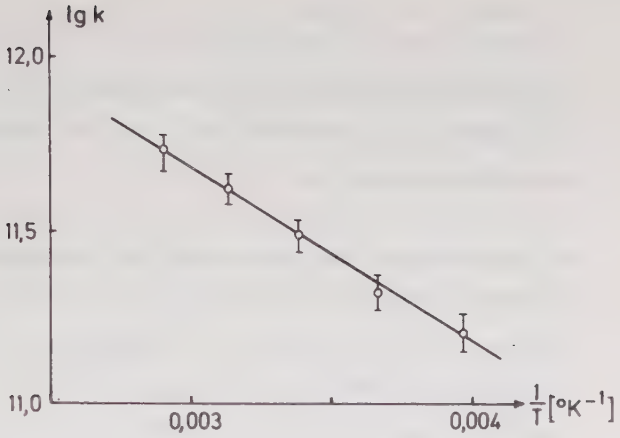

Abb. 14: Arrheniusdarstellung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $H + C_2HBr$.

Versuchsbedingungen: P = 3,0 mm Hg

v = 10,6 m/sec bei 295 °K

Die Fehlergrenzen der Geschwindigkeitskonstanten wurden aus der Summe der jeweiligen Einzelfehler bestimmt.

folge wie

$$Br + C_2H_2 \xrightarrow{M} C_2H_2Br$$

$$Br + C_2H_2Br \longrightarrow C_2HBr + HBr$$

ist zu endotherm, um nennenswert zur Bromacetylen-Bildung beitragen zu können. Dagegen kann die Reaktion

$$(6) \quad Br + C_2HBr \xrightarrow{M} C_2HBr_2$$

zu einem zusätzlichen Verbrauch von C_2HBr führen. Über die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion lagen bisher keine Angaben vor.

Zur Abschätzung des Verbrauchs von Bromacetylen durch Bromatome nach Reaktion (6) wurde in einer vorläufigen Messung die Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt. Zu diesem Zweck wurde die zeitliche Änderung der C_2HBr-Konzentration im Bromatom-Überschuß verfolgt.

Als Quelle der Bromatome diente die Reaktion

$$(7) \quad F + HBr \longrightarrow HF + Br \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -49 \text{ kcal/mol}$$

$$k \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$$ [46)]

In dieser Reaktion wurde die eingesetzte HBr-Menge mit einer äquivalenten Menge von F-Atomen umgesetzt. Dadurch wurde im Massenspektrum eine Überlagerung von Br^+-Bruchstückionen aus HBr mit den in der Reaktion (3) gebildeten Br-Atomen vermieden.

Als Resultat dieser vorläufigen Messung ergab sich für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion (6)

bei 300 °K

$$k \approx 3 \cdot 10^{10} \quad cm^3/mol\ sec$$

Geht man zu einer groben Abschätzung der Aktivierungsenergie der Reaktion (6) davon aus, daß der Frequenzfaktor Z für die Reaktion von Bromatomen mit Bromacetylen vergleichbar ist mit dem der Reaktion von O-Atomen mit Bromacetylen, so errechnet man mit der gemessenen Geschwindigkeitskonstante aus dem Arrheniusansatz nach

$$AE = RT \ln \frac{Z}{k}$$

$$\text{mit } Z = 3 \cdot 10^{13} \quad cm^3/mol\ sec$$

eine Aktivierungsenergie AE von etwa 4 kcal/mol.

Demzufolge kann Reaktion (6) als Folgereaktion im System von H-Atomen mit C_2HBr nur eine untergeordnete Rolle spielen.

IV. 3. Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Druck

Die Reaktion von H-Atomen mit C_2HBr wurde bei 295 °K im Bereich von 3 bis 9 mm Hg auf eine Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten untersucht. Dazu wurde C_2HBr in etwa 40-fachem H-Atom-Überschuß umgesetzt,

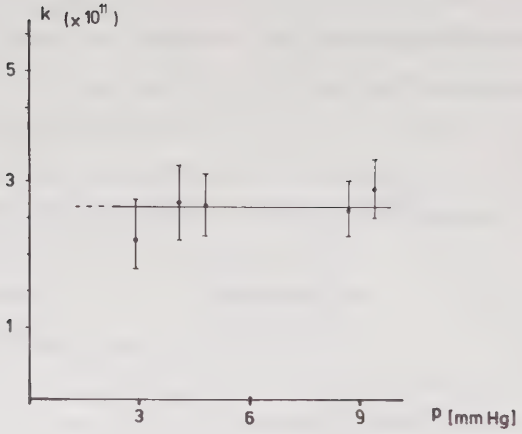

Abb. 15: Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten vom Druck in der Reaktion von H-Atomen mit C_2HBr.

Versuchsbedingungen: $T = 294\ ^{o}K$

$$\frac{[H]_o}{[C_2HBr]_o} \approx 40 - 75$$

so daß die zeitliche Konzentrationsänderung von C_2HBr nach 1.Ordnung in C_2HBr ausgewertet werden konnte.

Das Ergebnis dieser Messungen* ist in Abb. 15 dargestellt.

Wie aus der Darstellung zu entnehmen ist, bleiben die Geschwindigkeitskonstanten im untersuchten Bereich von 3 bis 9 mm Hg innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Die Geschwindigkeit der Reaktion von H-Atomen mit C_2HBr ist danach im Bereich von 3 bis 9 mm Hg druckunabhängig.

IV.4. Stöchiometrie der Reaktion H + C_2HBr

Anhaltspunkte über den Mechanismus einer Reaktion kann man in vielen Fällen aus Stöchiometriemessungen erhalten. Zu diesem Zweck wurde die Konzentration der Reaktionsprodukte über einen großen Bereich unterschiedlicher Überschußverhältnisse der Ausgangssubstanzen bestimmt.

Abb. 16 zeigt das Resultat dieser Messungen. Auf der mageren Seite (C_2HBr-Unterschuß) werden bei allen H-Atom-Überschußverhältnissen pro verbrauchtes C_2HBr-Molekül je ein C_2H_2 und ein Br gebildet. Der Verbrauch der H-Atome nimmt mit steigendem H-Atom-Angebot zu. Die gefundenen Verhältnisse von

$$\frac{[C_2H_2]}{[C_2HBr]} \approx 1 \qquad \text{und} \qquad \frac{[Br]}{[C_2HBr]} \approx 1$$

* Meßwerte siehe Anhang B

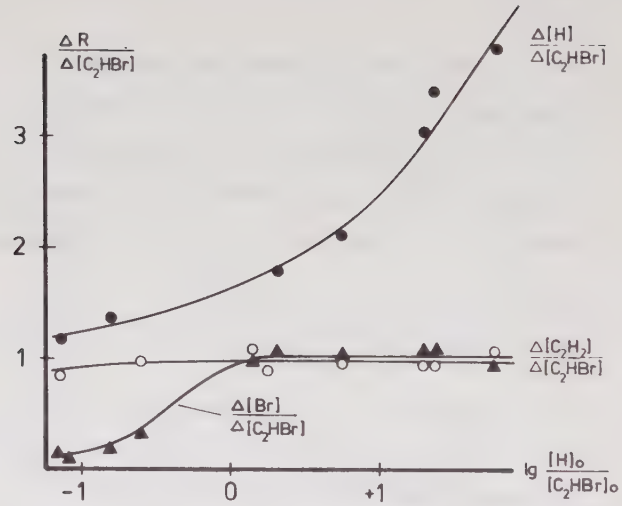

Abb. 16: Stöchiometriezahlen des H-Atom-Verbrauchs, der Br-Atom-Bildung und der C_2H_2-Bildung, bezogen auf den C_2HBr-Verbrauch in der Reaktion H + C_2HBr.

Die Abszisse gibt das Verhältnis der Anfangskonzentrationen von H-Atomen und C_2HBr bei konstanter Reaktionszeit an.

Versuchsbedingungen: T = 293 °K
P = 4,6 Torr
t = 13 msec

deuten auf die Bildungsreaktion

(3) $H + C_2HBr \longrightarrow C_2H_2 + Br \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -18{,}2$ kcal/mol

hin. Eine Bildung von Bromwasserstoff wurde nicht beobachtet.

In Gegenwart des nach (3) entstehenden Acetylens wird die H-Atom-Rekombination entsprechend der Reaktion

$$(8)\quad 2H + C_2H_2 \longrightarrow H_2 + C_2H_2$$

katalysiert. Da auf der Seite des H-Atom-Überschusses die C_2H_2-Konzentration konstant ist, sollte der H-Atom-Verbrauch proportional zum H-Atom-Angebot steigen. Reaktion (8) wurde von verschiedenen Autoren[30-35] untersucht. Wolfrum[31] und Zellner[32] ermittelten bei einer Temperatur von 303 °K und einem Druck von 5 mm Hg eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k = 4 \cdot 10^{10}\ \mathrm{cm^3/mol\ sec}$$

Errechnet man den H-Atom-Verbrauch aus dem Geschwindigkeitsausdruck

$$\frac{d[H]_t}{dt} = k[C_2H_2]_o[H]_o$$

mit folgenden Reaktionsbedingungen

$$t = 13\ \mathrm{msec}$$
$$[H]_o = 2{,}1 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{mol/cm^3}$$
$$[C_2H_2]_o = 3{,}6 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{mol/cm^3}$$
$$k_{H+C_2H_2} \approx 4 \cdot 10^{10}\ \mathrm{cm^3/mol\ sec}$$
$$\lg \frac{[H]_o}{[C_2HBr]_o} = 1{,}77$$

so erhält man unter Hinzunahme des in Reaktion (3) verbrauchten H-Atoms für das Verhältnis $\frac{[H]}{[C_2HBr]} \approx 2,1$, während im Experiment ein Wert von 4,2 gefunden wurde. Der Verbrauch der restlichen H-Atome ist mit den Reaktionen 9-11 erklärbar:

(9) $Br + C_2H_2 + M \longrightarrow C_2H_2Br + M$

(10) $C_2H_2Br + H \longrightarrow C_2H_2 + HBr$

(11) $HBr + H \longrightarrow H_2 + Br$

Danach wird durch Addition eines nach (3) erzeugten Bromatoms an C_2H_2 ein angeregter Komplex C_2H_2Br gebildet, der nach (9) durch einen Stoßpartner (M) stabilisiert wird. In der Folge reagiert C_2H_2Br mit einem H-Atom (10) unter Rückbildung von C_2H_2, wobei HBr entsteht. Nach Gleichung (11) wird schließlich ein zweites H-Atom in der schnellen Reaktion mit HBr[36-39] umgesetzt. Dabei werden die nach (9) verbrauchten Bromatome zurückgebildet.

Geht man von der mageren Seite zu Gemischzusammensetzungen mit C_2HBr-Überschuß, so findet man eine kontinuierliche Abnahme des H-Atom-Verbrauchs; bei 10-fachem Reaktandenüberschuß gegenüber H-Atomen werden Bromacetylen und Wasserstoffatome schließlich in annähernd gleichen Mengen umgesetzt.

Dabei erhält man jedoch nicht, wie nach Gleichung (3) zu erwarten wäre, äquivalente Mengen an Acetylen und Bromatomen, sondern 90% C_2H_2 und lediglich 10% Bromatome (bezogen auf die Ausgangsmenge an C_2HBr).

Die Acetylen-Menge zeigt, daß das insgesamt verbrauchte Bromacetylen zu 90% nach Gleichung (3) umgesetzt wird. Für den Verbrauch der restlichen 10% kommt in erster Linie die Reaktion mit den nach Gleichung (3) erzeugten Br-Atomen in Betracht, da andere reaktive Teilchen in ausreichender Konzentration im Reaktionssystem nicht vorliegen.

In dieser Reaktion werden - entsprechend den in Abb. 16 wiedergegebenen Konzentrationsverhältnissen im Reaktionsgemisch - ca. 9/10 aller nach (3) erzeugten Br-Atome umgesetzt.

Der unterschiedliche Verbrauch an Bromacetylen (10%) und Bromatomen (90%) in der Reaktion Br + C_2HBr ist mit den Reaktionen 12-15 erklärbar:

(12) $Br + C_2HBr(+ M) \longrightarrow C_2HBr_2(+ M)$

(13) $C_2HBr_2 + Br(+ M) \longrightarrow C_2HBr_3(+ M)$

(14) $C_2HBr_2 + Br \longrightarrow C_2HBr + Br_2$

(15) $C_2HBr_2 + Br \longrightarrow C_2Br_2 + HBr$

In Reaktionsschritt (12) wird durch Addition eines Bromatoms an C_2HBr ein angeregter Komplex C_2HBr_2 gebildet, der entweder wieder in die Ausgangssubstanzen zerfallen kann oder durch einen Stoßpartner (M) stabilisiert wird. Das dabei entstandene C_2HBr_2-Radikal reagiert nach (13) erneut mit Br-Atomen, wobei durch Stoßdesaktivierung Tribromäthylen gebildet werden kann.

Als weitere Reaktionsmöglichkeiten des Radikals C_2HBr_2 ergeben sich Reaktionskanal (14) unter Rückbildung von Bromacetylen und Br_2, sowie Reaktionskanal (15), über den unter HBr-Abspaltung Dibromacetylen entsteht.

Entscheidend für den Bromacetylenverbrauch ist, über welchen der beiden Reaktionskanäle (13) und (15) die C_2HBr_2-Konzentration abgebaut wird. (Reaktionskanal (14) scheidet als Möglichkeit aus, da über diesen Weg C_2HBr zurückgebildet wird.)

Aufgrund der Druckabhängigkeit des Stabilisierungsprozesses ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion unter den gegebenen Verhältnissen vermutlich klein gegen die der Reaktion (15), so daß der C_2HBr-Verbrauch in der Reaktion mit Bromatomen in erster Linie nach Reaktionsweg (15) zur Bildung von Dibromacetylen führt.

Dabei wird zur Bildung eines C_2Br_2-Moleküls je 1 Bromacetylenmolekül und 1 Bromatom verbraucht.

Da in den Stöchiometriemessungen gefunden wurde, daß in der Reaktion Br + C_2HBr pro Bromacetylenmolekül 9 Bromatome umgesetzt werden, ist anzunehmen, daß die Hauptmenge der Bromatome in der Reaktion mit C_2HBr gemäß Reaktionsweg (14) an C_2HBr zu Br_2 rekombiniert.

Daß die Reaktion von Bromatomen mit Bromacetylen sowohl zur Bildung von C_2Br_2 über Reaktionsweg (15) als auch zur Br_2-Bildung über Reaktionsweg (14) führt, ging aus der vorläufigen Messung der Reaktion Br + C_2HBr hervor: Hierbei konnten im C_2HBr-Überschuß die Reaktionsprodukte C_2Br_2 auf den Massenlinien bei m/e = 182 bis 186 und Br_2 bei m/e = 160 beobachtet werden. Ferner wurde eine blaß-grüne Emission erhalten, die vermutlich auf Bromrekombinationsleuchten[40] zurückzuführen ist.

Zusammenfassend läßt sich das Reaktionsgeschehen im System H + C_2HBr bei H-Atom-Überschuß durch Reaktionsgleichung

(3) $\quad H + C_2HBr \longrightarrow C_2H_2 + Br$

beschreiben, wobei über die Folgereaktion

$$(8) \qquad 2H + C_2H_2 \longrightarrow C_2H_2 + H_2$$

ein größeres H-Atom-Angebot zu einem größeren H-Atom-Verbrauch führt.

Auf der Seite des C_2HBr-Überschusses erfolgt der C_2HBr-Verbrauch überwiegend nach Gleichung (3), jedoch reagiert ein geringer Teil des Bromacetylens mit den nach (3) erzeugten Bromatomen unter Bildung von C_2Br_2. Die Abnahme der Brom-Atom-Konzentration ist auf die Rekombination der Bromatome am C_2HBr zurückzuführen.

V. Die Reaktion von O-Atomen mit Bromacetylen

V. 1. Erzeugung der O-Atome

Die Untersuchung der Reaktion von O-Atomen mit Bromacetylen wurde mit O-Atomen aus der Mikrowellenentladung eines Sauerstoff-Helium-Gemisches durchgeführt. Zur Überprüfung möglicher Störungen von schwingungsangeregten Sauerstoff-Molekülen aus der Entladung wurden die Messungen mit O-Atomen aus der Mikrowellenentladung von NO wiederholt. Dazu wurde mit einer Entladungsstärke gearbeitet, bei der das NO_2-Rekombinationsleuchten[41] gerade noch schwach auftrat. An diesem Punkt werden alle durch Dissoziation von NO erzeugten N-Atome in der Reaktion

$$N + NO \longrightarrow N_2 + O \quad [42\text{-}45]$$

umgesetzt, so daß sie den Ablauf der Reaktion $O + C_2HBr$ nicht beeinflussen.

Störungen durch angeregten Stickstoff konnten nicht festgestellt werden, da weder das CN-Bruchstückion im Massenspektrum noch CN-Emission in der Reaktionszone beobachtet wurden.

Die Messungen der Reaktion von Bromacetylen mit den

nach diesem Verfahren erzeugten O-Atomen führten zu innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmenden Ergebnissen.

V. 2. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

(19) $2\ O + C_2HBr \longrightarrow 2\ CO + H + Br \quad \Delta H^{\circ}_{298} = -140{,}1$ kcal/mol

wurde zunächst die zeitliche Änderung der C_2HBr-Konzentration bei unterschiedlichem O-Atom-Überschuß verfolgt.* Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 17 wiedergegeben. Es zeigt, daß die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} proportional zur O-Atom-Konzentration sind.

$$k_{exp} = k \left[O\right]$$

Ferner konnte - wie in Abb. 18 (S.86) dargestellt - die zeitliche Konzentrationsänderung von C_2HBr im O-Atom-Überschuß nach 1.Ordnung in Bromacetylen ausgewertet werden, so daß die C_2HBr-Abnahme mit dem Ausdruck

$$-\frac{d\left[C_2HBr\right]}{dt} = k \left[C_2HBr\right]\left[O\right]$$

---

* Meßwerte siehe Anhang E

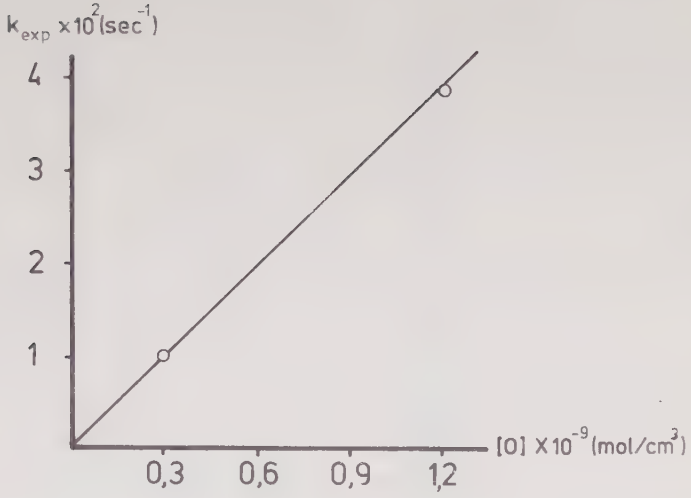

Abb. 17: Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstante k_{exp} 1.Ordnung von der eingesetzten O-Atom-Konzentration in der Reaktion von O-Atomen mit C_2HBr.

Versuchsbedingungen: P = 3,9 mm Hg
T = 295 °K
v = 14,8 m/sec

beschreibbar ist. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k dieses Geschwindigkeitsgesetzes wurde im Temperaturbereich von 234 - 362 °K bei einem Druck von 3,9 mm Hg

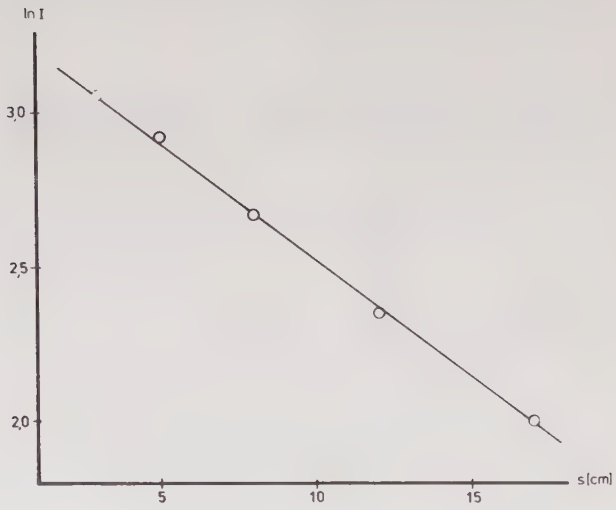

Abb.18: C_2HBr-Abfall nach 1.Ordnung in der Reaktion von O-Atomen mit C_2HBr bei etwa 20-fachem O-Atom-Überschuß.

Versuchsbedingungen: P = 3,9 mm Hg
T = 295 ^oK
v = 14,8 m/sec
$\left[C_2HBr\right]_o \approx 1,5 \cdot 10^{-11}$ mol/cm^3

in etwa 20-fachem O-Atom-Überschuß bestimmt. Das Ergebnis der Geschwindigkeitsmessung ist in Abb. 19 in Arrheniusdarstellung wiedergegeben.* Für die Temperatur-

* Meßwerte siehe Anhang C

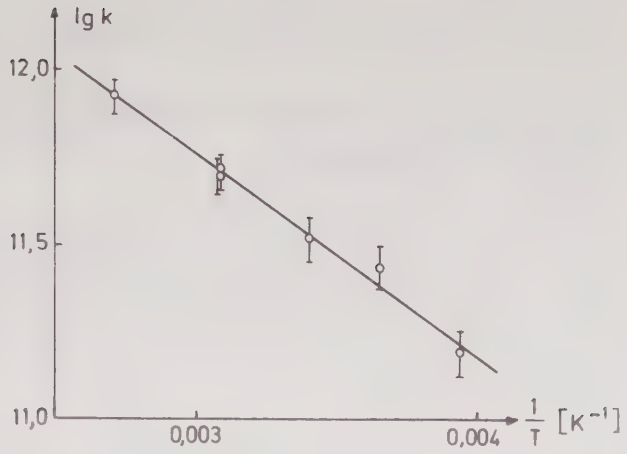

Abb. 19: Arrheniusdarstellung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $O + C_2HBr$.

Versuchsbedingungen: P = 3,9 mm Hg
v = 14,8 m/sec bei 298 °K

Die Fehlergrenzen der Geschwindigkeitskonstanten wurden aus der Summe der jeweiligen Einzelfehler bestimmt.

abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erhält man den Ausdruck:

$$k = 3 \cdot 10^{13} \exp(-2700 \pm 400 \text{ cal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3/\text{mol sec}$$

Der Vergleich dieses Geschwindigkeitsausdruckes mit dem der Reaktion von O-Atomen mit Acetylen[47-51)]

$$k = 1{,}2 \cdot 10^{13} \exp(-3000 \text{ cal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3/\text{mol sec}$$

zeigt, daß beide Reaktionen vergleichbare Geschwindigkeitskonstanten aufweisen.

Ebenso unterscheiden sich die Aktivierungsenergien beider Reaktionen nur gering, obwohl die C-Br-Bindung im C_2HBr etwa 50 kcal/mol schwächer ist als die C-H-Bindung im Acetylen.

Die Übereinstimmung der Aktivierungsenergien ist eventuell als Hinweis darauf zu werten, daß die beiden Reaktionen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt über einander ähnliche Additionskomplexe[52-54)] verlaufen.

V. 3. Stöchiometrie der Reaktion O + C_2HBr

Mischt man Bromacetylen mit O-Atomen, so beobachtet man mit zunehmenden O-Atom-Überschuß ein Ansteigen der pro C_2HBr-Molekül gebildeten CO-Menge bis auf den Wert von 2 bei einem Verhältnis von $\frac{[O]_o}{[C_2HBr]_o} \approx 10$ (Abb. 18). Läßt man die Reaktion dagegen im Bromacetylen-Überschuß ablaufen, so erhält man pro verbrauchtes C_2HBr die Bil-

dung eines CO-Moleküls.

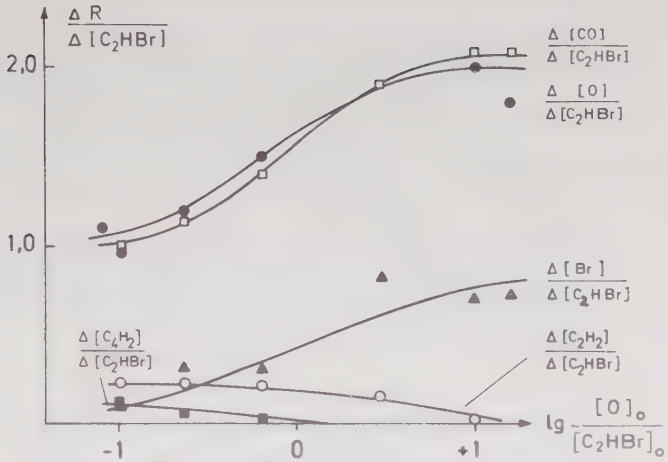

Abb. 20: Stöchiometriezahlen des O-Atom-Verbrauchs, der CO-Bildung, der Br-Atom-Bildung, der C_2H_2-Bildung und der C_4H_2-Bildung, bezogen auf den C_2HBr-Verbrauch in der Reaktion $O + C_2HBr$.

Die Abszisse gibt das Verhältnis der Anfangskonzentrationen von O-Atomen und C_2HBr bei konstanter Reaktionszeit t an.

Versuchsbedingungen: T = 293 °K
P = 3,1 Torr
t = 19 msec

Einen entsprechenden Verlauf findet man für den auf den C_2HBr-Umsatz bezogenen Verbrauch der O-Atome: Bei O-Atom-Überschuß werden 2 Atome verbraucht, bei fetter Gemischzusammensetzung sinkt der Verbrauch auf 1 Atom pro C_2HBr.

Ferner beobachtet man in der Reaktion die Bildung von Bromatomen. Auf der sauerstoffreichen Seite entspricht ihre Menge der eingesetzten Bromacetylenmenge; bei zunehmender Verarmung der Gemischzusammensetzung an O-Atomen jedoch werden die Bromatome -analog zum Reaktionsablauf der Reaktion von H-Atomen mit C_2HBr- weitgehend verbraucht.

Die Meßergebnisse bei O-Atom-Überschuß lassen sich entweder durch die Reaktionsfolge (20a), (20b)

(20a) $O + C_2HBr \longrightarrow CO + CHBr$

(20b) $O + CHBr \longrightarrow CO + H + Br$

$2\,O + C_2HBr \longrightarrow 2\,CO + Br + H$

oder durch die Reaktionsfolge (21a), (21b) erklären:

(21a) $O + C_2HBr \longrightarrow HC_2O + Br$

(21b) $O + HC_2O \longrightarrow 2\,CO + H$

$2\,O + C_2HBr \longrightarrow 2\,CO + Br + H$

Dabei kann nicht entschieden werden, welche der beiden Möglichkeiten den Hauptreaktionsweg darstellt, da bei diesen Messungen nur stabile Reaktionsprodukte nachgewiesen werden konnten.

Der Konzentrationsverlauf der Wasserstoffatome konnte mit dem Massenspektrometer nicht verfolgt werden, da die untere Grenze des Massenbereichs in diesen Messungen bei der Massenlinie m/e = 12 lag.

Bei C_2HBr-Überschuß wird Reaktionsschritt (20b) unterdrückt. Für die in Schritt (20a) erzeugten CHBr-Radikale sind dann folgende Reaktionswege denkbar:

(22) $CHBr + CHBr \longrightarrow C_2H_2 + 2\,Br$

(23) $CHBr + CHBr \longrightarrow C_2HBr + H + Br$

(24) $CHBr + CHBr \longrightarrow C_2Br_2 + 2\,H$

(25) $CHBr + CHBr + M \longrightarrow C_2H_2Br_2 + M$

Die Reaktionskanäle (22) - (25) stellen Rekombinationsmöglichkeiten für die CHBr-Radikale mit unterschiedlicher Produktbildung dar. Dabei ist Reaktionsweg (22) energetisch günstiger als (23) und (24). Im Fall der Rekombination der CHBr-Radikale ist daher die Bildung von C_2H_2 zu erwarten.

Abb. 20 (S. 89) gibt die in den Messungen gefundenen C_2H_2-Konzentrationen in Abhängigkeit vom Überschußverhältnis der Reaktanden wieder. Die Abnahme der C_2H_2-Menge zu sauerstoffreicheren Gemischzusammensetzungen hin läßt sich einerseits auf die Verdrängung der Rekombination durch die Reaktion CHBr + O zurückführen; andererseits wird nach (22) gebildetes Acetylen in einer Folgereaktion mit O-Atomen verbraucht.

Bei einem Verhältnis von $\frac{[O]_o}{[C_2HBr]_o} \approx 10$ wird schließlich die nachweisbare C_2H_2-Menge vernachlässigbar klein; entsprechend erreicht die CO-Bildung hier ihren höchsten Wert.

Während in der Reaktion von O-Atomen mit C_2H_2 bei Acetylenüberschuß im Prozentbereich Methylacetylen nach

$$CH_2 + C_2H_2 + M \longrightarrow C_3H_4 + M \qquad ^{50,51)}$$

gebildet wird, konnten im System O + C_2HBr lediglich Spuren von C_3-Kohlenwasserstoffen beobachtet werden.

Stattdessen erhält man eine mit dem C_2HBr-Angebot ansteigende Diacetylenbildung. Sie ist möglicherweise auf die Reaktion von schwingungsangeregten C_2H_2 aus

(22) mit C_2HBr nach

$$C_2H_2^* + C_2HBr \longrightarrow C_4H_2 + HBr$$

zurückzuführen.

Die Bestimmung der C_4H_2-Konzentration im Reaktionsgemisch erfolgte über eine Eichung des Massenspektrometers mit C_4H_6, da beide Substanzen vergleichbare massenspektrometrische Empfindlichkeiten aufweisen. Aus der Übereinstimmung der Stoffbilanz für die in Form von C_2HBr eingegebenen Kohlenstoffatome, die auf der sauerstoffreichen Seite bei $\frac{[O]_o}{[C_2HBr]_o} = 10$ als CO zu 100 % bzw. auf der sauerstoffarmen Seite bei $\frac{[O]_o}{[C_2HBr]_o} = 0{,}1$ als CO (50 %), C_2H_2 (26 %) und C_4H_2 (24 %) zu ebenfalls 100 % wiedergewonnen werden, geht hervor, daß außer den in Abb. 20 aufgeführten Substanzen eine zu beachtende Bildung weiterer Produkte wie C_2Br_2 (Reaktionskanal (24)) oder $C_2H_2Br_2$ (Reaktionskanal (25)) nicht stattfindet.

VI. Reaktionen der C_2H-Radikale

VI. 1. Untersuchung der Reaktion von C_2H-Radikalen mit H_2

Die Messung der Geschwindigkeit der Reaktion von C_2H mit H_2 erfolgte mit der in Abb. 1 wiedergegebenen Apparatur. Nach dem bereits beschriebenen Verfahren wurde den in der Mikrowellenentladung erzeugten C_2H-Radikalen 20 mm hinter der Entladungszone durch die Zumischsonde Wasserstoff im Überschuß zugesetzt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei verschiedenen H_2-Konzentrationen gemessen. Zu Reaktionsbeginn lagen die Reaktanden in folgenden Konzentrationen vor: C_2H etwa $4 \cdot 10^{-12}$ mol/cm^3, Wasserstoff etwa $2 \cdot 10^{-8}$ mol/cm^3. Durch Anwendung eines hohen H_2-Überschusses konnte die zeitliche Konzentrationsänderung von C_2H nach 1.Ordnung ausgewertet werden. Es ergab sich, daß die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} proportional zur Wasserstoffkonzentration sind.

$$k_{exp} = k_1 \left[H_2\right]$$

Abb. 21 zeigt $\log\left[C_2H\right]$ als Funktion der Zeit bei etwa 6000-fachem und bei etwa 8000-fachem H_2-Überschuß.

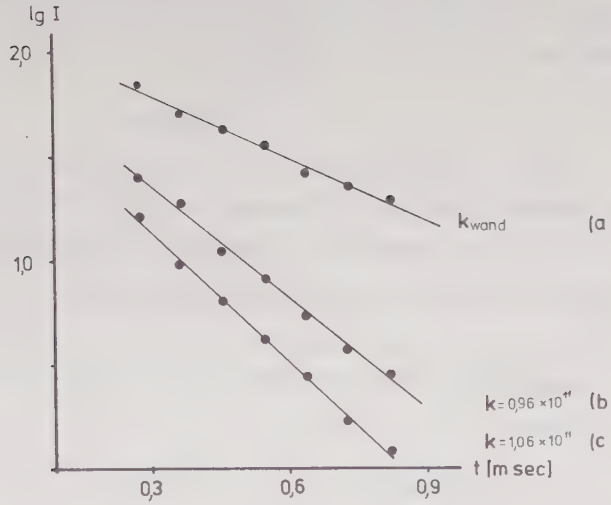

Abb. 21: Zeitliche Änderung der C_2H-Radikalkonzentration in der Reaktion $C_2H + H_2$

a. ohne Reaktandenzusatz
b. mit etwa 6000-fachem H_2-Überschuß
c. mit etwa 8000-fachem H_2-Überschuß

Versuchsbedingungen: P = 4,2 mm Hg
T = 320 °K

Berücksichtigt man bei der Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeiten* den Verbrauch von C_2H durch Wandre-

* Meßwerte siehe Anhang F

aktion (kw), so errechnet man aus der Steigung der Geraden für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion bei 4,2 mm Hg und 320 °K

$$k \approx 1 \cdot 10^{11} \quad cm^3/mol\ sec$$

Produkt der Reaktion ist Acetylen. C_2H_3-Radikale, die auf einen Reaktionsablauf über einen Additionskomplex hinweisen könnten, wurden nicht beobachtet.

Die Reaktionsenthalpie beträgt bei einem Reaktionsablauf nach

$$C_2H + H_2 \longrightarrow C_2H_2 + H$$

$\triangle H^{\circ}_{298}$ = -7,7 kcal/mol, wenn man für C_2H-Radikale eine Bildungsenthalpie von 144 kcal/mol[60] annimmt.

Die Geschwindigkeitsmessungen der Reaktion von C_2H mit H_2 können gestört werden, wenn Bromacetylen durch die Reaktion mit H-Atomen, die nach der auf Seite 59 beschriebenen Weise zwischen Entladungszone und Zumischsonde gebildet werden, zusätzlich verbraucht wird und dadurch weniger C_2H erzeugt wird.

Da die Geschwindigkeitskonstanten beider Reaktionen

mit $k_{H+C_2HBr} \longrightarrow 3 \cdot 10^{11}$ und

$k_{C_2H+H_2} \longrightarrow 1 \cdot 10^{11}$

vergleichbar sind, kann bei einer gemessenen H-Atom-Konzentration von wenigen Promill der eingesetzten H_2-Menge im System $C_2H + H_2$ der Verbrauch von C_2HBr durch H-Atome vernachlässigt werden.

Ein Fehler bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten kann ferner durch Verbrauch von C_2H-Radikalen in der Reaktion mit C_2HBr und C_2H_2 entstehen. Nimmt man zu einer groben Abschätzung der Größe dieses Fehlers an, daß die in der Reaktionsstrecke vorliegenden C_2H-Radikale mit einer C_2HBr-Menge von $1 \cdot 10^{-11}$ mol/cm^3 - entsprechend 50% der eingesetzten C_2HBr-Menge - oder einer gleich großen C_2H_2-Menge reagieren, dann wäre bei den im Reaktionsgemisch vorliegenden H_2-Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-8}$ mol/cm^3 der Verbrauch über diese Reaktionskanäle nur dann störend, wenn die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten größer als 10^{14} cm^3/mol sec sind.

Abgesehen von den auf chemische Reaktion zurückzuführenden Fehlerquellen können bei der angewandten Strömungsgeschwindigkeit von ca. 110 m/sec und der damit verbundenen kurzen Reaktionszeit von 1 msec zu hohe Werte für die Geschwindigkeitskonstanten erhalten werden, wenn sich die Reaktanden innerhalb der Reaktionszeit

nur unvollständig durchmischen.

Für die mittlere Diffusionszeit t des durch die Sonde zugesetzten Wasserstoffs vom Rand der Zumischsonde bis zur Reaktorwand errechnet man nach der Beziehung

$$t = \frac{r^2}{2D}$$

$$t = 0{,}35 \text{ msec}$$

Dabei wurden für den Abstand r von Reaktorwand bis Zumischsonde 0,6 cm und für den Diffusionskoeffizienten D von Wasserstoff in Helium bei 4,0 mm Hg und 320 °K

$$D_{H,He} = 510 \text{ cm}^2/\text{sec} \quad 23)$$

eingesetzt.

Der Vergleich der mittleren Diffusionszeit mit der Reaktionszeit zeigt, daß vollständige Durchmischung der Reaktanden erst nach etwa einem Drittel der Reaktionszeit vorliegt.

Demnach besteht zu Reaktionsbeginn ein H_2-Konzentrationsgefälle und damit verbunden ein Geschwindigkeitsgradient von der Achse des Reaktorrohres zur Wand.

Die C_2H-Konzentrationen in den aus der Reaktorrohrmitte

entnommenen Gasproben geben aus diesem Grund zu Reaktionsbeginn einen schnelleren Reaktionsablauf wieder als zu späteren Reaktionszeiten bei vollständiger Durchmischung. Die unter diesen Versuchsbedingungen bestimmte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante hat daher vermutlich einen etwas zu hohen Wert und stellt somit eine obere Grenze der Reaktionsgeschwindigkeit von C_2H mit H_2 dar.

VI. 2. Untersuchung der Reaktion von C_2H-Radikalen mit O_2

Zur Untersuchung der Reaktion von C_2H-Radikalen mit O_2 wurden entsprechende Versuchsbedingungen vorgegeben wie zur Messung der Reaktion C_2H mit H_2.

Da der C_2H-Verbrauch in der Reaktion mit O_2 wesentlich schneller erfolgte als in der Reaktion mit H_2, wurde zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ein geringerer Reaktandenüberschuß angewendet.

Abb. 22 gibt die zeitliche Abnahme der C_2H-Konzentration bei etwa 200-fachem und 350-fachem O_2-Überschuß wieder. Unter Berücksichtigung des C_2H-Verbrauchs k_w ohne Reaktandenzugabe* errechnet man aus den Steigungen der Geraden für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k

---

* Meßwerte siehe Anhang G

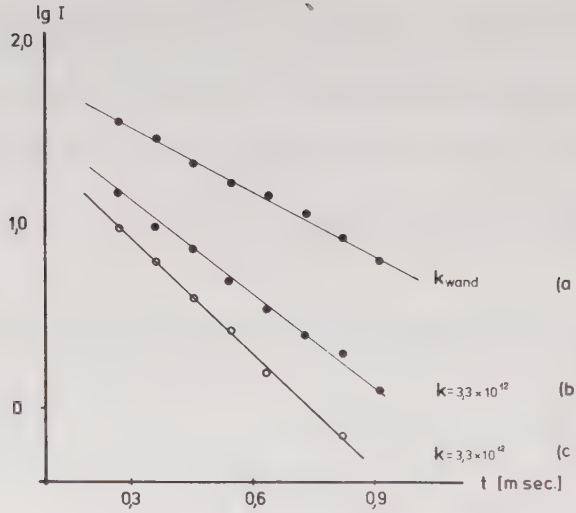

Abb. 22: Zeitliche Änderung der C_2H-Radikal-Konzentration in der Reaktion $C_2H + O_2$

a. ohne Reaktandenzusatz
b. mit etwa 200-fachem O_2-Überschuß
c. mit etwa 350-fachem O_2-Überschuß

Versuchsbedingungen: P = 4,1 mm Hg
T = 320 °K

bei 4,1 mm Hg und 320 °K

$$k = 3{,}3 \cdot 10^{12} \ cm^3/mol\ sec$$

Als Endprodukt der Reaktion entsteht vermutlich CO; jedoch konnte wegen der Belegung der Massenlinie bei m/e = 28 durch N_2-Untergrund kein sicherer Nachweis dieses Reaktionsproduktes erbracht werden.

Für den Ablauf der Reaktion $C_2H + O_2$ kommen folgende Reaktionsmöglichkeiten in Betracht:

(28)	$C_2H + O_2 \longrightarrow 2\ CO + H$	ΔH°_{298}	= -114,4 kcal/mol
(29)	$\longrightarrow COH + CO$	ΔH°_{298}	= -144,3 kcal/mol
(30)	$\longrightarrow CO_2 + CH$	ΔH°_{298}	= - 67,1 kcal/mol
(31)	$\longrightarrow C_2O + OH$	ΔH°_{298}	= - 36,2 kcal/mol
(32)	$\longrightarrow C_2HO + O$	ΔH°_{298}	= - 16,4 kcal/mol

Die Reaktionskanäle (29), (30) und (31) können unter den vorliegenden Bedingungen ausgeschlossen werden, da im Reaktionsgemisch weder COH noch CO_2 und C_2O auftraten. (Nachweisgrenze des Massenspektrometers bei diesen Messungen: etwa $5 \cdot 10^{-14}$ mol/cm^3 für C_2H-Radikale.)

Dagegen konnten Ketylradikale in Konzentrationen nachgewiesen werden, die darauf hindeuten, daß Reaktionskanal (32) den Hauptreaktionsweg darstellt.

Jüngere Untersuchungen von Bayes et. al.[57,58] zeigten, daß Ketylradikale auch in der Reaktion von O-Atomen mit Acetylen auftreten. Dabei konnten C_2HO-Radikale, deren Bildung im System C_2H_2/O von Becker et. al.[59] zur Er-

klärung der CH-Bildung angenommen wurde, erstmalig nachgewiesen werden.

In Abb. 23 ist zum Vergleich der Verbrauchsgeschwindigkeiten für Ketylradikale und C_2H-Radikale im Reaktionsgemisch der Logarithmus der Intensität beider Radikale in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen.

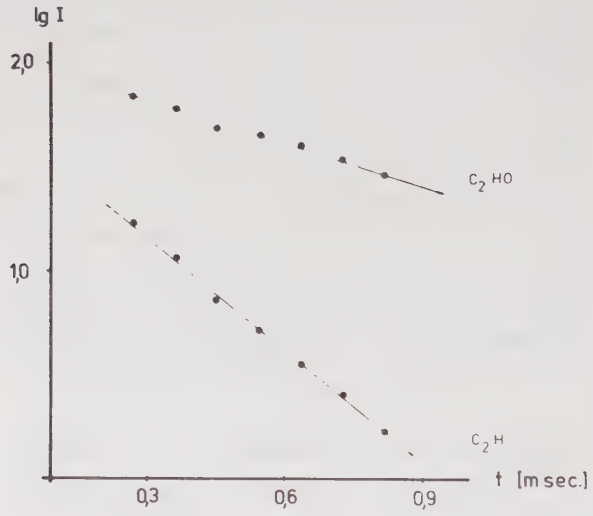

Abb. 23: Zeitliche Änderung der C_2H- und C_2HO-Radikalkonzentrationen in der Reaktion $C_2H + O_2$

Versuchsbedingungen: P = 4,1 mm Hg
T = 320 °K

Danach erfolgte die Abnahme der C_2HO-Konzentration im Reaktionsgemisch etwa 2,5 mal langsamer als die von C_2H.

In welcher Reaktion die Ketylradikale dabei verbraucht werden, konnte anhand der Reaktionsprodukte nicht geklärt werden. Aufgrund des O_2-Überschusses im Reaktionssystem ist jedoch anzunehmen, daß sie vorwiegend durch die Reaktion

$$C_2HO + O_2 \longrightarrow 2\ CO + OH \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -81{,}1\ \text{kcal/mol}$$

umgesetzt werden.

Eine Reaktion der Ketylradikale nach

$$C_2HO + O_2 \longrightarrow CO_2 + CHO \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -136{,}2\ \text{kcal/mol}$$

kann nur untergeordnete Bedeutung haben, da COH - auch bei den angewandten geringen Ionisierungsenergien zur Vermeidung von Bruchstückbildung - im Reaktionsgemisch nicht gefunden wurde. Ebenso konnte kein Rekombinationsprodukt dieses Radikals beobachtet werden. Daneben wäre der Verbrauch der Ketylradikale mit O-Atomen aus Reaktion (32) über folgende Reaktionskanäle denkbar:

(33) $C_2HO + O \longrightarrow 2\ CO + H$ $\quad \Delta H^{\circ}_{298} = -98{,}0$ kcal/mol

(34) $\longrightarrow CO + COH$ $\quad \Delta H^{\circ}_{298} = -127{,}9$ kcal/mol

(35) $\longrightarrow CO_2 + CH$ $\quad \Delta H^{\circ}_{298} = -50{,}7$ kcal/mol

Diese Reaktionen führen zu den gleichen Reaktionsprodukten wie die Reaktionen (28) bis (30).

Während das Fehlen der Teilchen CO_2 und COH im Reaktionsgemisch darauf hindeutet, daß den Reaktionskanälen (34) und (35) wie auch (29) und (30) keine wesentliche Rolle beim Reaktionsablauf zukommt, ist anzunehmen, daß die eingangs erwähnte CO-Bildung aufgrund des großen Überschusses von O_2 gegenüber C_2H vorwiegend über Reaktionskanal (28) und nur zu einem unbedeutenden Teil über Reaktionskanal (33) erfolgt.

Als Fehlerquellen bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten kommen die Reaktionen von O-Atomen mit C_2H und C_2HBr in Betracht, wenn sie innerhalb der Reaktionszeit zu einer meßbaren Verringerung der C_2H-Konzentration führen.

Bei der vorliegenden O-Atom-Konzentration von wenigen Promill der O_2-Konzentration kann die Reaktion von O-Atomen mit Bromacetylen jedoch nicht zu einer die Messungen beeinträchtigen Abnahme der C_2H-Konzentration führen, da unter den Reaktionsbedingungen der Verbrauch der C_2H-Radikale in der Reaktion mit O_2 größenordnungs-

mäßig 10^3 mal schneller erfolgt als der Verbrauch der zur C_2H-Erzeugung eingegebenen C_2HBr-Menge durch die Reaktion von O-Atomen mit C_2HBr.

Entsprechend müßte die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion von C_2H mit O-Atomen 10^{15} $cm^3/mol\ sec$ betragen, wenn der C_2H-Verbrauch in dieser Reaktion vergleichbar sein sollte mit dem der Reaktion von C_2H mit O_2 mit $k \sim 3 \cdot 10^{12}$ $cm^3/mol\ sec$.

Während die Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durch Konkurrenzreaktionen nicht merklich beeinträchtigt wurde, zeigt der Vergleich der mittleren Diffusionszeit t für Sauerstoff von der Zumischsonde zur Reaktorwand von etwa 2 msec mit der Reaktionszeit von etwa 1 msec, daß die Durchmischung unvollständig ist. Die unter diesen Versuchsbedingungen ermittelte Geschwindigkeitskonstante kann daher nur eine obere Grenze der Reaktionsgeschwindigkeit angeben.

VI. 3. Untersuchung der Reaktion von C_2H-Radikalen mit C_2H_2

In der Reaktion von C_2H mit Acetylen wurde die zeitliche Abnahme der C_2H-Konzentration unter gleichen Versuchsbedingungen wie bei H_2 und O_2 verfolgt. Die Mes-

sungen wurden bei 10-fachem und 20-fachem Acetylenüberschuß gegenüber C_2H durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 24 wiedergegeben, in der der Logarithmus der Intensität der C_2H-Radikale in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen wurde.

Aus der Steigung der Geraden errechnet man* - unter Berücksichtigung des C_2H-Verbrauchs ohne Acetylenzusatz - eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k bei 4,1 mm Hg und 320 °K von

$$k \sim 3 \cdot 10^{13} \quad cm^3/mol\ sec$$

Als Hauptreaktionsprodukt entsteht Diacetylen. Ferner traten im Reaktionsgemisch C_4H_3-Radikale in geringer Konzentration auf. Daß das Signal dieses Teilchens im Massenspektrum kein Isotopensignal von C_4H_2 darstellt, geht aus dem gegensätzlichen Verlauf der Konzentrations-Zeit-Kurven hervor: Während C_4H_2 in der Reaktion gebildet wird, findet man einen Verbrauch der C_4H_3-Radikale.

Demnach verläuft die Reaktion von C_2H mit Acetylen vermutlich unter Bildung eines Additionskomplexes nach der Gleichung

---

* Meßwerte siehe Anhang H

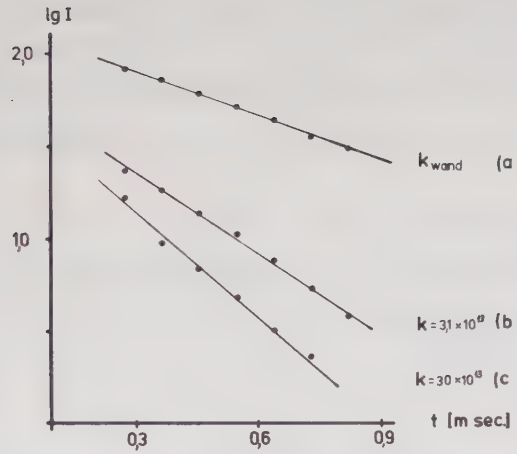

Abb. 24: Zeitliche Änderung der C_2H-Radikal-Konzentration in der Reaktion $C_2H + C_2H_2$

a. ohne Reaktandenzusatz
b. mit etwa 10-fachem C_2H_2-Überschuß
c. mit etwa 20-fachem C_2H_2-Überschuß

Versuchsbedingungen: P = 4,1 mm Hg
T = 320 °K

$$C_2H + C_2H_2 \longrightarrow C_4H_3^* \longrightarrow C_4H_2 + H \qquad \Delta H^\circ_{298} = -5{,}0 \text{ kcal/mol}$$

Obwohl die Durchmischung der Reaktanden in dieser Reaktion wie in der Reaktion von C_2H mit H_2 und O_2 nicht

vollständig war, und daher die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten einen schnelleren Reaktionsablauf als bei vollständiger Durchmischung wiedergeben, ist aus diesen Messungen ersichtlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der C_2H-Radikale in der Reihenfolge mit H_2, O_2 und C_2H_2 jeweils annähernd um einen Faktor 10 zunimmt.

Wie der Vergleich dieser Messungen mit dem Ergebnis jüngerer blitzlichtphotolytischer Untersuchungen von Schacke[56] über die Reaktionen von CN-Radikalen mit H_2,O_2 und C_2H_4 zeigt,entsprechen sich in dieser Hinsicht das Reaktionsverhalten der isoelektronischen Radikale C_2H und CN.

VII. Zusammenfassung

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, mit der schnelle Radikalreaktionen in und hinter dem Plasma einer Mikrowellenentladung massenspektrometrisch verfolgt werden können.

Außer der Untersuchung physikalischer und chemischer Vorgänge in der Mikrowellenentladung wird in der vorliegenden Arbeit der Einfluß der Parameter Druck, Strömungsgeschwindigkeit und Entladungsenergie auf die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach einer Mikrowellenentladung in einem Bromacetylen-Helium-Gemisch beschrieben.

Diese Versuche wurden speziell im Hinblick auf die Erzeugung einer C_2H-Radikal-Konzentration durchgeführt, die die Untersuchung der Reaktionen dieses Radikals mit Sauerstoff, Wasserstoff und Acetylen ermöglichte.

Als Hauptreaktionsprodukt der Reaktion von C_2H-Radikalen mit H_2 bzw. C_2H_2 treten Acetylen bzw. Diacetylen auf, während die Reaktion von C_2H mit O_2 über das Zwischenprodukt C_2HO zur Bildung von CO führt.

Ferner konnte gezeigt werden, daß die Reaktionsgeschwin-

digkeit der C_2H-Radikale in der Reihenfolge mit H_2, O_2 und C_2H_2 zunimmt. Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen wird eine obere Grenze angegeben.

Um den Einfluß der Reaktionen von C_2HBr mit O- und H-Atomen auf die Geschwindigkeit und die Reaktionsprodukte der C_2H-Reaktionen zu überprüfen, wurden in getrennten Experimenten die Reaktionsgeschwindigkeit und der Mechanismus der Reaktionen von Bromacetylen mit O- und H-Atomen untersucht.

VIII. Anhang

VIII.1. Meßwerte

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Reaktionen 2.Ordnung in der vorliegenden Arbeit erfolgte in allen Fällen in größerem Überschuß eines der Reaktionspartner, so daß die Auswertung der Messungen nach pseudo-erster Ordnung erfolgen konnte.

Die Geschwindigkeitskonstanten k wurden nach der Beziehung

$$k = \frac{k'}{[C]}$$

errechnet, wobei k' die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung und C die Konzentration des Reaktionspartners im Überschuß darstellen. Substituiert man C nach dem idealen Gasgesetz durch folgenden Ausdruck von Meßgrößen und Apparatekonstanten nach

$$[C] = \frac{n}{V} = \frac{P^2\ T_o\ F\ V}{P_o^2\ T^2\ D^2\ R\ Z} \qquad mol/cm^3$$

so erhält man für k die Beziehung

$$k = \frac{m\ P_o^2\ T^2 D^2\ R\ Z}{P^2\ T_o\ F\ V} \qquad cm^3/mol\ sec$$

Darin bedeuten:

$m = \frac{d \ln I}{ds}$

P_o = Druck im Kapillarströmungsmesser

P = Druck im Reaktorrohr

T_o = Temperatur im Kapillarströmungsmesser

T = Temperatur im Reaktorrohr

D = Volumenfluß im Reaktorrohr, bezogen auf T_o und P_o

R = allgemeine Gaskonstante

F = Querschnitt des Reaktorrohres (= 3,80 cm^2)

V = Volumen des Kolbens zur Bestimmung des Volumenflusses des Überschußpartners (= 2500 cm^3)

Z = Druckanstiegszeit für 1 Torr im Kolben V

A. Meßwerte zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $H + C_2HBr$

P_o : 780 Torr

T_o : 293 ^oK

D : 15,0 cm^3/sec NTP

$[C_2HBr]_o$: 0,002 cm^3/sec NTP = $2 \cdot 10^{-11}$ mol/cm^3 unter Versuchsbedingungen

$T(^oK)$	$m(cm^{-1})$	P(Torr)	Z(sec/Torr)	$k(cm^3/mol\ sec) \times 10^{11}$
252	0,126	2,8	51,4	1,62
273	0,142	2,8	51,4	2,19
296	0,188	2,9	53,0	3,10
319	0,178	3,0	67,8	4,19
345	0,120	3,0	111,4	5,45

B. Meßwerte zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $H + C_2HBr$

P_o : 800 Torr

T_o : 294 °K

T : 298 °K

$[C_2HBr]_o$: 0,002 cm^3/sec NTP

P(Torr)	m(cm^{-1})	D(cm^3/sec NTP)	Z(sec/Torr)	k(cm^3/mol sec) x 10^{11}
2,9	0,183	14,5	39,2	2,22
4,1	0,261	26,7	19,4	2,71
4,8	0,124	32,0	39,2	2,67
8,7	0,15	73,5	19,4	2,62
9,4	0,199	51,6	39,2	2,90

C. Meßwerte zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $O + C_2HBr$

P_o	:	800	Torr
P	:	3,9	Torr
T_o	:	295	^oK
D	:	27,4	cm^3/sec NTP
$[C_2HBr]_o$	:	0,002	cm^3/sec NTP

T(^oK)	m(cm^{-1})	Z	k x 10^{11} (cm^3/mol sec)
254	0,047	74	1,6
273	0,055	96	2,8
294	0,066	83	3,3
325	0,072	94	5,0
326	0,072	96	5,1
369	0,127	69,5	8,4

D. Meßwerte zur Bestimmung der Reaktionsordnung in den H-Atomen der Reaktion $H + C_2HBr$

k_{exp} x 10^2 (sec^{-1})	H x 10^{-9} (mol/cm^3)	k x 10^{11} (cm^3/mol sec)
1,83	0,688	2,67
3,86	1,42	2,71
7,91	3,02	2,62

E. Meßwerte zur Bestimmung der Reaktionsordnung in den O-Atomen der Reaktion $O + C_2HBr$

k_{exp} x 10^2 (sec^{-1})	O x 10^{-9} (mol/cm^3)	k x 10^{11} (cm^3/mol sec)
1,01	0,30	3,37
3,9	1,20	3,25

F. Meßwerte zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion $C_2H + H_2$

P_o	:	790	Torr
P	:	4,2	Torr
T_o	:	297	^oK
T	:	320	^oK
F	:	1,76	cm^2

$k_{exp}+k_w$ (cm^{-1}) x 10	k_w (cm^{-1}) x 10	m (cm^{-1}) ln	Z (sec/Torr)	D (cm^3/sec)	k (cm^3/mol sec) x 10^{12}
1,62	0,91	0,163	0,272	112	0,96
1,87	0,91	0,221	0,196	119	1,06
1,38	0,91	0,108	0,44	108	0,96

G. Meßwerte zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion $C_2H + O_2$

D	: 100	cm^3/sec NTP
P_o	: 780	Torr
P	: 4,1	Torr
T_o	: 297	^oK
T	: 320	^oK
F	: 1,76	cm^2

k_{exp} + k_w(cm^{-1}) x 10	k_w(cm^{-1}) x 10	m(cm^{-1}) ln	Z(sec/Torr)	k(cm^3/mol sec) x 10^{12}
1,56	1,06	0,115	16,3	3,31
1,91	1,06	0,195	9,7	3,35

H. Meßwerte zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion $C_2\dot{H} + C_2H_2$

D	:	100	cm^3/sec NTP
P_o	:	780	Torr
P	:	4,1	Torr
T_o	:	297	^oK
T	:	320	^oK
F	:	1,76	cm^2

$k_{exp} + k_w (cm^{-1})$ x 10	$k_w (cm^{-1})$ x 10	$m (cm^{-1})$ ln	Z(sec/Torr)	$k(cm^3/mol\ sec)$ x 10^{13}
1,30	0,70	0,138	126,5	3,1
1,70	0,70	0,230	73,0	3,0

VIII. 2. Verzeichnis der verwendeten Bildungsenthalpien

	$H_f^o{}_{298}$ kcal/mol	Literaturstelle
Br	26,7	63
H	52,0	61
O	59,6	61
CBr	122	63
C_2	198	62
CH	141	62
CO	-26,2	63
HBr	- 8,7	63
OH	9,3	60
COH	- 4,1	61
CO_2	-94,1	63
C_2H	114	60
C_2HBr	47,2	nach Berechnung aus 15
C_2H_2	54,3	62
C_2HO	38	nach Berechnung aus 55
C_2O	68,5	63
C_4H_2	111,3	62

IX. Literaturverzeichnis

1) L.F. Phillips, H.J. Schiff — J. Chem. Phys. 37, 1233 (1962)

2) K.H. Homann, W.C. Solomon, H.Gg. Wagner, J. Warnatz, C. Zetzsch — Ber. Bunsenges. physik. Chem. 74, 585 (1970)

3) L.A. Bashford, H.J. Emeleus, H.V.A. Briscol — J. of Chem. Soc. 1358 (1938)

4) F.H. Reder, S.C. Brown — Phys. Rev. 95, 885 (1954)

5) M.F. Romig — Phys. Fluids, 3, 129 (1960)

6) A.D. Mac Donald, S.C. Brown — Phys. Rev. 75, 411 (1949)

7) J.C. Ingraham, S.C. Brown — in: „The Application of Plasmas to Chemical Processing" S. 58 R.F. Baddour, R.S. Timmins; Pergamon Press 1967

8) R.L. McCarthy — J. Chem. Phys. 22, 1360 (1954)

9) R.F. Baddour, P.H. Dundas — „Chemical Reactions in a Microwave Discharge" S. 92 in: „The Application of Plasmas to Chemical Processing" R.F. Baddour, R.S. Timmins; Pergamon Press 1967

10) K.H. Homann, W. Lange, H.Gg. Wagner — Ber. Bunsenges. physik. Chem. 75, 121 (1971)

11) P. de Wilde — Ber. 7, 352 (1874) in: „Plasma Chemistry in Electrical Discharges" S. 196 McTaggart, Elsevier Publishing Company 1967

12) P. Thenard — Compt. Rend. 78, 219 (1874) in: „Plasma Chemistry in Electrical Discharges" S.196 McTaggart, Elsevier Publishing Company 1967

13) McTaggart — Plasma Chemistry in Electrical Discharges, S. 197 Elsevier Publishing Company 1967

14) F.J. Vastola, J.P. Wightman — J. Appl. Chem. 14, 69 (1964)

15) A.M. Tarr, O.P. Strausz, H.E. Gunning — Trans. Farad. Society 61, 1946 (1965)

16) K.H. Homann, M. Mochizuki, H.Gg. Wagner — Z. Physik. Chem. NF 37, 299 (1963)

17) A.M. Herlin, S.C. Brown — Phys. Rev. 74, 291 (1948)

18) D.J. Rose, S.C. Brown — Phys. Rev. 98, 310 (1955)

19)	J. Warnatz H.Gg. Wagner C. Zetzsch	Angew. Chem. 15, 586 (1971)
20)	J. Warnatz	Diplomarbeit, Göttingen 1969
21)	C. Zetzsch	priv. Mitteilung
22)	C.E. Kolb M.J. Kaufman J. Myron	U. S. Nat. Tech. Inform. Serv., A. D. Rep. 1971, No 729689,37pp
23)	D. Chéry J. Villermaux	J. Chim. phys. 69, 452 (1972)
24)	F. Kaufman	Reactions of Oxygen Atoms, in:„Progress in Reaction Kinetics" G. Porter, Pergamon Press 1961
25)	B.A. Thrush	Reactions of Hydrogen Atoms in the Gas Phase, in:„Progress in Reaction Kinetics" Vol. 3; S. 70
26)	J. E. Bennet D.R. Blackmore	Proc. Roy. Soc. A 305, 553 (1968)
27)	D.O. Ham D.W. Trainor F. Kaufman	J. Chem. Phys. 53, 4395 (1970)
28)	J.E. Bennet D.R. Blackmore	J. Chem. Phys. 53, 4400 (1970)
29)	V.H. Shui J.P. Appleton	J. Chem. Phys. 55, 3126 (1970)
30)	J.V. Michael H. Niki	J. Chem. Phys. 46, 4969 (1967)

31) K. Hoyermann, H.Gg. Wagner, J. Wolfrum — Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 72, 1004 (1968)

32) R. Zellner, K. Hoyermann, J. Wolfrum — Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 74, 930 (1970)

33) E.L. Tollefson, D.J. Le Roy — J. Chem. Phys. 16, 1057 (1948)

34) J.R. Dingle, D.J. Le Roy — J. Chem. Phys. 18, 1632 (1950)

35) G.G. Volpi, F. Zocchi — J. Chem. Phys. 44, 4010 (1966)

36) M. Bodenstein, H. Lutkemeyer — Z. Phys. Chem. 114, 208 (1924)

37) M. Bodenstein, G. Jung — Z. Phys. Chem. 121, 127 (1926)

38) S. Sato — J. Chem. Phys. 23, 2465 (1955)

39) R.J. Letelier, H.L. Sandoval, R. D. Penzhorn — J. Phys. Chem. 75, 835 (1971)

40) M.A.A. Clyne, J.A. Coxon, A.R. Woon-Fat — Trans. Faraday Soc.585, 3155 (1971)

41) F. Kaufman, J. Kelso — 7th Combustion Symposium, Butterworths, London 1959 S. 53

42) G.B. Kistiakowsky, G.G. Volpi — J. Chem. Phys. 27, 1141 (1957)

43)	A.A. Westenberg N. de Haas	J. Chem. Phys. 40, 3087 (1964)
44)	L.F.Phillips H.J. Schiff	J. Chem. Phys. 36, 1509 (1962)
45)	D.R. Safrany W. Jaster	J. Phys. Chem. 72, 520 (1968)
46)	J. Warnatz	Dissertation, Göttingen (1971)
47)	C.A. Arrington W. Brennen G.P. Glass J.V. Michael H. Niki	J. Chem. Phys. 43, 525 (1965)
48)	J.O. Sullivan P. Warneck	J. Phys. Chem. 69, 1749 (1965)
49)	J.M. Brown B.A. Thrush	Trans. Faraday Soc. 63, 630 (1967)
50)	K. Hoyermann H.Gg. Wagner J. Wolfrum	Z. physik. Chem.(Frankfurt) 55, 72 (1967)
51)	A.A. Westenberg N.de Haas	J. Phys. Chem. 73, 1181 (1969)
52)	M.A.H. El-Dessouky	Dissertation, Göttingen (1970)
53)	K.G. Seifert	Diplomarbeit, Göttingen (1969)
54)	K. Glänzer	Diplomarbeit, Göttingen (1971)
55)	J.E. Breen G.P. Glass	Int. J. Chem. Kin. III 145 (1970)

56)	H. Schacke	priv. Mitteilung
57)	D.G. Williamson K.D. Bayes	J. Phys. Chem. 73,1232 (1969)
58)	J.T.N. Jones K.D. Bayes	J. Amer. Chem. Soc. 94, 6869 (1972)
59)	K.H. Becker D. Kley	Chem. Phys. Lett. 4, 62 (1969)
60)	U.S. Department of Commerce	JANAF Thermochemical Tables (Second Addition) Springfield (USA) 1967
61)	National Bureau of Standards	Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties Washington 1968
62)	M.Cowperthwaite S.H. Bauer	J. Chem. Phys. 36, 1743 (1962)
63)	U. S. Department of Commerce	JANAF Thermochemical Tables Springfield (USA) 1965
64)	Landolt-Börnstein	6. Auflage; Bd III, 5. Teil S. 13

Lebenslauf

Am 17.9.1943 wurde ich, Wolfgang Lange, als Sohn des Lehrers Erich Lange und seiner Ehefrau Johanna, geb. Pohl, in Geierswalde, Krs. Hoyerswerda, geboren.

Infolge der Kriegsereignisse siedelten wir 1946 in den Westen über. Hier besuchte ich von 1950 bis 1954 die Grundschule in Salzgitter-Flachstöckheim und anschließend das Gymnasium in Salzgitter Bad, an dem ich im März 1963 im neusprachlichen Zweig das Abitur ablegte. Nach 2-jähriger Militärdienstzeit begann ich zum Sommersemester 1965 mit dem Studium an der Universität Göttingen und bestand im Februar 1969 die Diplomvorprüfung. Anschließend fertigte ich am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen unter der Anleitung der Herrn Professoren Dr. Dres. h. c. W. Jost und Dr. H. Gg. Wagner meine Diplomarbeit an über die „Bestimmung von Radikalen und Zwischenprodukten einiger Kohlenwasserstoffe in der Mikrowellenentladung". Die Diplomprüfung für Chemiker bestand ich im 9.Fachsemester im Dezember 1969.

Danach beschäftigte ich mich mit der Untersuchung von Radikalreaktionen in und nach Hochfrequenzentladungen in verdünnten Kohlenwasserstoffen. In diesem Zusammenhang entstand die vorliegende Dissertation.